



# ETUDES NUMERIQUES DES MECANISMES D'INTERACTION D'UN LASER IMPULSIONNEL AVEC DES MATERIAUX: APPLICATION A LA SYNTHESE DE NANO AGREGATS

Tatiana Itina

## ► To cite this version:

Tatiana Itina. ETUDES NUMERIQUES DES MECANISMES D'INTERACTION D'UN LASER IMPULSIONNEL AVEC DES MATERIAUX: APPLICATION A LA SYNTHESE DE NANO AGREGATS. Physique [physics]. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2008. tel-00377660

**HAL Id: tel-00377660**

**<https://theses.hal.science/tel-00377660>**

Submitted on 22 Apr 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE  
AIX-MARSEILLE II**

Formation Doctorale : Physique et Sciences de la Matière

DOCUMENT DE SYNTHÈSE PRÉPARÉ EN VUE D'OBTENIR LE  
DIPLOME D'HABILITATION À DIRIGER LES RECHERCHES

**ETUDES NUMÉRIQUES DES MÉCANISMES D'INTERACTION D'UN  
LASER IMPULSIONNEL AVEC DES MATÉRIAUX: APPLICATION À  
LA SYNTHÈSE DE NANO AGREGATS**

**Tatiana ITINA**

Chargé de recherche de 1<sup>ère</sup> classe au C.N.R.S.

Département: Sciences et Technologies de l'Information et de l'Ingénierie (ST2I)  
Section 10: Énergie, mécanique des fluides et réactifs, génie des procédés

Soutenue le 7 mars 2008 devant le jury composé de :

M.	Guy Trégia	<i>Président</i>
Mme.	Alix Gicquel	<i>Rapporteur</i>
M.	Guillaume Petite	<i>Rapporteur</i>
Mme	Leanne Pitchford	<i>Rapporteur</i>
M.	Philippe Delaporte	<i>Examineur</i>
M.	Marc Sentis	<i>Examineur</i>

Laboratoire LP3 (Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques)  
UMR 6182 C.N.R.S. - Universités Aix - Marseille II  
Case 917, 163, avenue de Luminy  
13288 Marseille cedex 9

Tél : 04 91 82 93 83 ; Fax : 04 91 82 92 89 ; E - mail : [itina@lp3.univ-mrs.fr](mailto:itina@lp3.univ-mrs.fr).

## Remerciement

Les travaux de recherches présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans deux centres de recherches : «The Pennsylvania State University» (State College, Etats-Unis) et le Laboratoire LP3 UMR 6182 CNRS-Université de la Méditerranée (Marseille, France). J'ai également effectué plusieurs séjours en Russie (Institut Lebedev et «Physique Générale» de Moscou, ITAN de Moscou), en Virginie («Virginia State University», Charlottesville) et en Australie (Le Laser Physics Centre, Research School of Physical Sciences and Engineering, Canberra). Je tiens ainsi à remercier l'ensemble de mes collègues français, russes, américains et australiens pour l'enrichissement scientifique important qu'ils m'ont apporté lors de ces années de recherche.

Je tiens à remercier Monsieur Philippe DELAPORTE, Directeur de recherches au CNRS et mon tuteur HDR, pour sa disponibilité, ses compétences et ses conseils. Qu'il soit particulièrement remercié d'avoir lu ce mémoire et pour le temps qu'il a passé à le corriger.

Je remercie Mademoiselle Karine GOURIET pour sa patience. Mes remerciements vont à Mikhaïl POVARNYTSYN d'avoir supporté mes remarques et conseils durant son post-doctorat. Merci également à tous les étudiants que j'ai eu l'honneur et le plaisir d'encadrer pour nos discussions et pour leur travail.

Je tiens également à remercier les rapporteurs et les membres du jury de cette thèse d'habilitation pour leur temps très précieux qu'ils ont pu m'accorder, pour leurs remarques et conseils.

Mes remerciements et toute ma sympathie vont à Madame Simone ESCOFFIER pour son aide et sa gentillesse.

Enfin, mon grand MERCI à ma famille et à mes proches pour le soutien et l'affection.

## **Curriculum vitae**

**Nom :** Tatiana ITINA

Née le 23 avril 1971 à Ivanovo, Russie  
Nationalité : française par naturalisation

**Adresse :** Res. Villa Anaïs, Bat. B, 173 Ancien Chemin de Cassis, 13009, Marseille

### **Formation :**

**1999:** Doctorat de l'Université Aix – Marseille II, France

**1994:** Diplôme d'ingénieur de l'Institut de Physique et de Technologie de Moscou, Russie

### **Employeur actuel :**

Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)

Chargé de Recherche 1<sup>ère</sup> Classe

**Affectation :** Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques (LP3)

UMR 6182 CNRS – Université Aix – Marseille II

Parc Scientifique et Technologique de Luminy

Case 917, 163, Avenue de Luminy

13288 Marseille Cedex 9, France

Tél: 04 91 82 93 83; Fax: 04 91 82 92 89; e-mail: itina@lp3.univ-mrs.fr

### **Parcours et mobilité professionnels:**

- Octobre 2002 – présent: chercheur CNRS au laboratoire LP3.
- Juillet 2001 – Juillet 2002 : Chercheur Associé, LP3 CNRS, Université Aix-Marseille
- Thème de recherche : Modélisation de l'interaction laser- matière
- Janvier 2000 – Juin 2001 Chercheur Associé, Groupe du Prof. Garrison, The Pennsylvania State University, Chemistry Department, PA, USA Thème de recherche : Etude des mécanismes de l'ablation laser des matériaux solides organiques par Dynamique Moléculaire

### **Thèmes de recherche:**

Etude des mécanismes de l'ablation laser, modélisation de l'interaction laser-matière et de l'expansion d'un panache d'ablation, étude de la formation de nano agrégats par laser, et des taux de réactions chimiques dans un panache d'ablation, interaction laser-particules, méthodes statistiques et atomistiques, modélisation de la propagation du rayonnement laser dans un milieu gazeux et de l'interaction avec des surfaces solides.

### **Activités ou fonctions liées à la recherche :**

- Travaux de modélisation au laboratoire LP3
- Encadrement de thésards et de stagiaires (Master, DEA)
- Responsable scientifique (LP3) de projets ANR « Nanomorphing », INTAS « Synthesis of Nanosized Materials with Specified Properties by Powerful Pulsed Heating”
- Responsabilité scientifique et administrative de contrats
- Relations internationales : responsable de collaboration (CNRS-NSF, USA), collaborations avec la Russie, l'Australie, le Canada

### **Production Scientifique**

- **32** articles (Rang A), **13** articles (Rang B ou actes de conférences), **42** présentations dans des conférences internationales, **14** conférences et workshops nationaux, **13** présentations invitées (voir la liste dans l'Annexe), **4** séminaires invités, **4** chapitres de livres (à paraître).

## **Activités de formation et d'encadrement (depuis mon doctorat en 1999) :**

### **1. Activités de formation :**

#### **a. cours**

Rédaction de cours (thématique générale : Ablation laser) pour le programme « *VIRTUELA* », d'enseignement et de formation européenne sur CD-ROM pour ingénieurs.

#### **b. conférences, écoles :**

Participation à l'organisation de plusieurs conférences, écoles ou workshop en tant que membre de comité scientifique ou d'organisation

- Participation au Projet européen « *Virtuella* » : création d'un CDrom sur l'ablation laser et applications
- Participation à l'organisation d'une école CNRS « *FEMTO 2004* »
- Organisation du 2<sup>èmes</sup> journées thématiques: «*Modélisation et procédés laser ultra brefs*» Formation Permanente CNRS / RTF, 27-28 Mars 2007, Carry le Rouet

#### **c. travail d'expert et référé :**

-référé dans de nombreuses revues internationales (*Journal of Applied Physics, Applied Physics Letters, Physical Review E, Journal of Physics D, Applied Surface Science, Thin Solid Films, Physics Letters A, Journal of Optical Engineering, etc..*)

- examinateur de projets nationaux et internationaux

- participation comme examinateur externe au Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG)
- participation comme examinateur externe de projets académiques de Lituanie, Ukraine, INTAS, etc

- expert externe, jury d'un concours 41 CNRS (2007)

### **2. Participation à l'encadrement de chercheurs :**

POVARNITSYN Mikhail, post-doc, Modélisation de l'interaction des impulsions ultra-courtes avec divers matériaux: Application au micro-usinage et à la nano-fabrication, depuis janvier 2006

BYKOV Nickolay, collaborateur de St-Petersbourg, Modélisation de la formation d'agrégats dans un panache créé par un laser nanosecond, étude en cours

ZEIFMANN Mikhail, post-doc, Développement d'un modèle combiné MD-DSMC pour l'ablation laser, Groupe du Prof. Garrison, The Pennsylvania State University, Chemistry Department, PA, USA

MEDVEDEVA Marina, post-doc, Modélisation des interactions des ions avec des surfaces en utilisant la dynamique moléculaire, Groupe du Prof. Garrison, The Pennsylvania State University, Chemistry Department, PA, USA

DOU Yusheng, post-doc, Etude d'explosion des phases par MD, Groupe du Prof. Garrison, The Pennsylvania State University, Chemistry Department, PA, USA

### **3. Participation à l'encadrement de thèses :**

Note : entre parenthèses figure mon taux d'encadrement / total

GOURIET Karine, co-encadrement avec M. Sentis, étudiante en thèse au LP3 depuis octobre 2005, «Etude numérique de la formation de nano-agrégats par ablation laser», (80%) soutenance prévue en 2008

LEVEUGLE Elodie, co-encadrement avec L. Zhigilei, étudiante en thèse au Virginia University, USA, «Etude numérique d'ablation laser des polymères biologiques et de matériaux composites», (20%), soutenance prévue en 2008

YINGLING Yaroslava, co-encadrement avec B. Garrison, étudiante en thèse au PSU, USA, «Etude numérique de la photo-ablation», 50%, soutenue en 2001

### **4. Encadrement de stages (Master ou DEA):**

Note : en parenthèses figure mon taux d'encadrement / total

DJOUDER Madjid, stage de DEA Photonique, Université de Nice Sophia-Antipolis «Etude numérique de l'ablation des métaux par laser femtoseconde » (100%), diplôme obtenu en 2003.

MAMATKOULOV Mikhaïl, stage de DEA « Matériaux et Nanosciences », Université d'Aix-Marseille «Etude numérique de l'ablation par laser de durée d'impulsion ultra-courte (femtoseconde) de matériaux diélectriques » (100%), diplôme obtenu en 2004

SAINT-JACQUES Eric, stage de DEA Rayonnement et Plasmas, Université de Provence «Simulation de l'expansion d'un panache de plasma créée par impulsion femtoseconde» (100%), diplôme obtenu en 2004

# INTRODUCTION

Ce document présente mes activités de recherche depuis l'obtention de mon doctorat de l'université d'Aix-Marseille II en décembre **1999**, sur "l'étude numérique de l'expansion d'un panache créé lors de l'ablation laser. Application à la réalisation de couches minces".

A partir de janvier **2000**, j'ai effectué un post-doctorat à «The Pennsylvania State University» (Etats-Unis), dans le groupe du professeur Barbara J. Garrison (<http://galilei.chem.psu.edu>) dont les travaux sur la modélisation par Dynamique Moléculaire (DM) des phénomènes d'interactions de photons et d'ions avec des solides font références. J'ai souhaité rejoindre ce groupe pour continuer ma formation et apprendre à utiliser la méthode de dynamique moléculaire et les méthodes de calculs parallèles. Cela m'a permis de développer un modèle hybride "breathing spheres"—"bead-and-spring" pour étudier l'évaporation des polymères inclus dans un solide organique irradié par laser (Chapitre 1). Durant cette période, l'encadrement d'un groupe de cinq personnes travaillant sur la modélisation m'a été confié.

En juillet **2001**, je suis revenue en France, en tant que chercheur associé, au Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques de Marseille (LP3 - UMR 6182 CNRS – Université de la Méditerranée) sous la direction du Dr. Marc Sentis. Ce retour en France fut motivé par la volonté de revenir appliquer de nouvelles méthodes numériques pour simuler des phénomènes d'interaction laser-matière étudiés expérimentalement au laboratoire LP3. D'un point de vue plus général, l'étude des mécanismes d'interaction en régime femtoseconde me paraissait très active en France, et ce domaine est particulièrement important pour comprendre la physique de l'interaction. J'avais donc fortement envie de m'impliquer dans la compréhension et la simulation de ces processus. Durant cette période, j'ai tout d'abord développé des modèles combinés continus-microscopiques pour décrire l'expansion d'un panache créé par laser nanoseconde (Chapitre 2). J'ai commencé ensuite à m'intéresser aux interactions en régime d'impulsions femtosecondes (Chapitre 1) et aux plasmas créés par ces impulsions ultra-brèves (Chapitre 2). Cette évolution scientifique correspondait à celle du laboratoire LP3 au sein duquel les études sur l'interaction laser-matière en régime femtoseconde ont pris une importance de plus en plus grande.

J'ai été recrutée au CNRS en octobre **2002**, pour développer, à l'aide de modèles numériques, des études fondamentales sur les processus physico-chimiques mis en jeu lors de l'ablation laser. Le laboratoire LP3 n'ayant pas alors de chercheur permanent impliqué dans la modélisation, mon rôle fut donc de développer cette thématique en adéquation avec les activités expérimentales menées au laboratoire. Lors de ces dernières années, les mécanismes d'interaction en régime femtoseconde avec des cibles métalliques et diélectriques ont été étudiés (Chapitre 1). Un modèle combiné macroscopique-microscopique a été amélioré, ce qui a permis d'augmenter considérablement les capacités de calculs et d'interpréter les résultats expérimentaux sur l'ablation d'une cible d'aluminium en présence d'oxygène (Chapitre 2). Plus récemment, je me suis intéressée à la formation d'agrégats par ablation laser et aux interactions laser-agrégats, et j'ai commencé à développer un nouveau modèle combiné dynamique moléculaire-Monte Carlo pour une étude très détaillée des processus de la croissance de ces agrégats dans un panache d'ablation créé par une impulsion courte (Chapitre 3). Cette étude sera notamment conduite dans le cadre de deux projets du laboratoire LP3: le développement d'un procédé analyse des matériaux autocalibré (LIBS), et la formation d'agrégats dans un réacteur de fusion de type Tokamak (projet ITER). L'ensemble de ces travaux numériques est effectué en étroite collaboration avec les expérimentateurs du laboratoire LP3. Dans le cadre de ces études, j'ai encadré, ou co-encadré, des doctorants et un post-doctorant. J'ai également dirigé plusieurs stagiaires sur des sujets numériques, et supervisé les aspects simulations des travaux effectués par d'autres stagiaires.

Ces différents thèmes de recherche restent cependant liés à l'interaction laser matière et au développement du plasma d'ablation. Leur évolution au cours de ces huit dernières années s'est faite en tenant compte des avancées de la communauté scientifique internationale dans ces domaines, mais surtout en restant très proche des activités expérimentales, fondamentales ou appliquées, du laboratoire LP3.

Sur le plan international, j'ai mis en place une collaboration France-USA (CNRS-NSF) axée sur l'étude numérique de la formation de nano-agrégats par ablation laser, et j'ai poursuivi plusieurs collaborations avec des chercheurs russes avec lesquels j'avais travaillé avant mon arrivée en France. Je suis responsable d'un programme INTAS sur « Synthesis of nanosized materials with specified properties by powerful pulsed heating ». Je participe également à un programme de collaboration mis en place dans le cadre d'un PICS avec l'Australie sur "la caractérisation et l'analyse de l'interaction laser matière en régime d'impulsions ultrabrèves à faible et moyen flux". Sur le plan national, je participe actuellement à 3 projets ANR, dont le projet "Nanomorphing" que je porte pour le laboratoire LP3. Dans le cadre des nombreuses relations que LP3 développe avec le milieu industriel, j'ai participé à la réalisation de plusieurs contrats, et je suis notamment responsable de deux projets, à caractère modélisation, avec des industriels français (Beamind et InSilicio).

La présentation de ces activités de recherche qui fait l'objet de la suite de ce document est organisée autour de trois thèmes scientifiques :

- les interactions entre un laser impulsif et des matériaux en régimes nano-, pico-, et femtoseconde (Chapitre 1)
- l'expansion d'un panache plasma créé par laser impulsif sous vide ou dans un gaz ambiant (Chapitre 2)
- la formation de nano agrégats par impulsions laser et l'interaction laser avec des nano-agrégats (Chapitre 3) .



# **CHAPITRE I. INTERACTIONS D'UN LASER IMPULSIONNEL AVEC DES MATERIAUX EN REGIMES NANO-, PICO-, ET FEMTOSECONDE**

**[A1-A5, A11, A113, 15, A17-20, A25]**

*Ces études ont été effectuées en collaboration avec les expérimentateurs du LP3 (J. HERMANN, PH. DELAPORTE, A. PEREIRA, S. BRUNEAU, D. GROJO, S. NOEL, M. SENTIS). Sur le plan numérique, j'ai participé à l'encadrement d'Y. YINGLING (thèse, PSU USA), E. LEVEUGLE (thèse UVA, USA), M. DJOUDER (DEA Photonique, Université de Nice Sophia-Antipolis), M. MAMATKOULOV (DEA Matériaux, Université d'Aix-Marseille) et M. POVARNITSYN (post-doc d'IVTAN, Moscou, en collaboration France-Russie).*

## **I-1. Introduction**

Tous les procédés lasers actuels sont basés sur les processus de modification, d'enlèvement et/ou de transfert de la matière. L'utilité de l'emploi de lasers nanosecondes (excimères, Nd:YAG) a été largement démontrée pour ces processus. L'utilisation d'impulsions ultracourtes ( $< 100$  fs) change considérablement les mécanismes dominants d'interaction laser-matière. Avec ce type de laser, les effets de diffusion de la chaleur sont fortement réduits, permettant de mieux contrôler la zone affectée. Dans le domaine de la synthèse de matériaux (domaine encore très peu abordé), la réduction de la dispersion de la température du panache des atomes éjectés devrait permettre l'obtention de conditions de synthèse plus homogène.

La compréhension de l'interaction laser-matériaux en régime impulsionnel nécessite l'étude des phénomènes suivants :

- interaction d'un faisceau laser avec une cible,
- formation d'une phase gazeuse (plasma) et expansion d'un panache plasma sous vide et dans un gaz ambiant neutre ou/et réactif,
- collisions et réactions entre les espèces du panache et celles du gaz (atomes, électrons, molécules, agrégats),
- interaction des produits d'ablation avec une surface.

Mes travaux de recherche ont suivi ces quatre axes. Dans ce chapitre je présente les résultats de la première partie.

Diverses études théoriques ont été menées pour comprendre et modéliser les processus mis en jeu lors de l'interaction laser – matière. Néanmoins, le rôle de nombreux processus ayant lieu lors de cette interaction n'ont pas encore été à ce jour clairement établis. Par exemple, les phénomènes d'émission d'électrons sont encore souvent négligés. De plus, la plupart des études numériques considèrent le panache au niveau *macroscopique* et consistent en une résolution d'un système d'équations hydrodynamiques basé sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique. Ce système ne peut être résolu que dans le cas de matériaux simples. Le problème devient extrêmement compliqué pour des matériaux plus complexes, composés de plusieurs couches ou composants, dont les caractéristiques d'absorption du rayonnement sont différentes. Par ailleurs, la plupart des modèles ne décrivent ni les mécanismes non-thermiques d'éjection, ni le déséquilibre électronique, ni les réactions chimiques. C'est pourquoi, le problème de l'interaction laser – matière reste toujours d'actualité. Il faut enfin remarquer que l'interaction en régime femtoseconde à flux moyens est encore très mal comprise.

Au cours de ma carrière scientifique, je me suis d'abord intéressée à l'expansion d'un panache plasma créé par lasers nanosecondes. Pour pouvoir modéliser cette expansion, il fallait avoir des conditions initiales et aux limites, et, donc, étudier l'interaction laser, l'absorption de l'énergie, et l'ablation. Dans le régime nanoseconde de bas flux et pour les cibles métalliques, l'interaction laser-matière est basée sur l'effet thermique et nous avons pu donc utiliser le modèle d'évaporation thermique pour décrire l'ablation.

En accord avec l'évolution de l'intérêt de la communauté scientifique et du laboratoire LP3, je me suis ensuite intéressée aux interactions laser plus courtes (ps, fs) et au développement des méthodes multi-échelles qui incluent des descriptions atomistiques, mésoscopiques/moléculaires, et continues des processus physiques mis en jeu durant l'ablation laser en régime d'impulsion courte de divers matériaux. En effet, les impulsions ultra brèves donnent une opportunité unique pour le développement de nombreuses applications très prometteuses, comme le micro et nano usinage par laser, la nano structuration de surfaces, la spectroscopie laser (LIBS), la synthèse de nanoparticules sous vide, dans un gaz ou dans une solution liquide, l'imagerie médicale, la chirurgie par laser, l'ophtalmologie, etc.<sup>1,2,3</sup> Des nombreuses études expérimentales ont été effectuées démontrant les possibilités de systèmes femtosecondes.<sup>4,5,6,7</sup> En même temps, plusieurs études théoriques eu pour objectifs une meilleure compréhension des processus physiques mis en jeu lors des interactions laser ultra-courtes.<sup>8,9,10,11</sup> Malgré l'effort considérable axé sur la compréhension des mécanismes de l'ablation femtoseconde, plusieurs points ne sont toujours pas clairs. Par exemple, la profondeur ablatée prédite a fréquemment été sous-estimée par rapport aux valeurs expérimentales typiques. Ce résultat indique que probablement il y a encore des mécanismes d'ablation qui n'ont pas été pris en compte. Par ailleurs, jusqu'à présent, il a été difficile de décrire ce processus correctement par un modèle hydrodynamique à cause de l'équation d'état (EOS) utilisée dans la plupart des modèles qui ne décrivaient pas les zones métastables. De plus, il manque toujours l'information sur la cinétique de la formation de boules et sur la fracture photomécanique de ces matériaux pour les vitesses de la déformation extrêmes (jusqu'au  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ ), qui peuvent apparaître lors de ces interactions.

Pour mieux comprendre les mécanismes de ces interactions, j'ai initié plusieurs études à la fois fondamentales et appliquées dont les résultats sont brièvement présentés dans ce qui suit. Ces études ont été réalisées en collaboration avec mes collègues du LP3. J'ai eu opportunité d'encadrer plusieurs personnes durant mon séjour post-doctoral aux Etats-Unis. Ensuite, au cours de mon travail au LP3, j'ai encadré des stagiaires de DEA (Madjid Djouder, Mikhail Mamatkoulov, Eric Saint-Jaques), supervisé un post-doc (Mikhail Povarnitsyn), co-encadré une doctorante (Karine Gouriet) participé à l'encadrement de certaines autres doctorants (Antonio Pereira, Sébastien Bruneau, David Grojo) pour les aspects numériques et théoriques de leur travail. J'ai également été responsable de collaborations avec des industriels français (BEAMIND, InSilicio).

## **I-2. Etudes numériques des interactions laser –matière**

### **I-2.1. Interactions en régime nanoseconde**

Tout d'abord, je me suis intéressée aux modèles des interactions laser nanosecondes. Ces modèles sont requis dans les études de l'expansion d'un plasma crée par laser pour avoir les conditions initiales et aux limites. Dans la majorité de cas, la taille de la tache focale est largement supérieure à la profondeur optique et à celle de la diffusion thermique et nous pouvons nous limiter à un modèle en une dimension, où  $Z$  est la profondeur sous la surface de la cible.

Pour décrire l'absorption du rayonnement dans une cible métallique, un modèle thermique basé sur la loi de Beer-Lamberte est généralement utilisé. La densité d'énergie  $I_a$  déposée à la profondeur  $z$ , à partir de la surface, peut alors s'écrire

$$I(z, t) = I_0(t)(1 - R)\exp(-\alpha z), \quad (\text{I-1})$$

où  $I_0(t)$  est l'intensité incidente,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, et  $R$  est la réflectivité de la surface. Pour décrire l'intensité incidente, nous avons utilisé les profils temporels Gaussiens

$$I_0(z, t) = \frac{2E_0\sqrt{\ln 2}}{\tau\sqrt{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^2\right), \quad (\text{I-2})$$

où  $E_0$  est l'énergie totale de l'impulsion,  $\tau$  est la durée de l'impulsion (Full Width Half Maximum, ou FWHM),  $t_0$  est le délai entre le début du processus et l'instant auquel l'intensité crête est atteinte.

Le modèle est basé sur la résolution d'un système d'équations de la diffusion de la chaleur, qui peut s'écrire dans un système de coordonnées associé au front d'évaporation

$$C\rho\left(\frac{\partial T}{\partial t} - \omega(t)\frac{\partial T}{\partial z}\right) = \frac{\partial}{\partial z}\lambda\frac{\partial T}{\partial z} + \alpha I(z,t) \quad (\text{I-3})$$

avec une condition initiale :

$$T(z,0) = T_0, \quad (\text{I-4})$$

et les conditions aux limites

$$\lambda\frac{\partial T}{\partial z}\bigg|_{z=0} = \rho\omega(t)L \quad (\text{I-5})$$

$$T(\infty,t) = T_0 \quad (\text{I-6})$$

où  $\rho$  est la densité,  $c(T)$  est la capacité thermique,  $\lambda(T)$  est la conductivité thermique,  $L$  est la chaleur d'évaporation,  $T_0$  est la température initiale de la cible ( $T_0=300$  K). Les processus thermiques, tels que la diffusion de la chaleur, la fusion et l'évaporation sont ainsi calculés.

La vitesse du front d'évaporation peut être déterminée par l'équation suivante :

$$\omega(t) = \frac{mF}{\rho}, \quad (\text{I-7})$$

où  $F$  est le flux total des espèces ablatées à travers le front d'évaporation et  $m$  est la masse atomique.

Pour décrire le flux d'évaporation, on peut utiliser la loi de Herz-Knudsen :

$$F^+ = \frac{1}{4}n_s u = \frac{P_s(T_w)}{(2\pi mk_B T_w)^{1/2}}, \quad (\text{I-8})$$

où  $n_s$  et  $P_s$  sont la concentration et la pression d'un gaz saturé à la température de la surface  $T_w$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $u = (8k_B T_w / \pi m)^{1/2}$  est la vitesse moyenne thermique des espèces évaporées.

La relation entre la pression de la vapeur saturée et la température peut être obtenue à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron sous la limite  $V_{\text{liq}} \ll V_{\text{gas}}$ , où  $V_{\text{liq}}$  et  $V_{\text{gas}}$  sont les volumes d'une mole du liquide et du gaz. En supposant l'inégalité  $T < T_{\text{tc}}$ , où  $T_{\text{tc}}$  est la température critique thermodynamique, on peut écrire

$$p_s = p_b \exp\left\{\frac{\Delta H_v(T_b)m}{k}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_w}\right)\right\}, \quad (\text{I-9})$$

où  $p_b=1\text{atm}$ ,  $\Delta H_v(T)$  est la chaleur de l'évaporation qui peut être considérée approximativement égale à la valeur à la température d'ébullition  $T_b$  à  $1\text{atm}$ .

Pour pouvoir calculer l'expansion du plasma créé par un laser nanoseconde, les conditions aux limites pour un modèle thermique doivent tenir compte de la couche de Knudsen [A15, A16]. Durant mes années de thèse encore, j'ai étudié ce problème à l'aide de méthodes cinétiques [A25] qui m'ont permis d'obtenir les évolutions temporelles des ces paramètres.

Les résultats de ce modèle sont utilisés dans les simulations de l'expansion d'un panache créé par laser nanoseconde (Chapitre II).

### **I-2.2. Interactions en régime picoseconde**

En ce qui concerne les interactions picosecondes, j'ai mené trois études différentes. La première a eu lieu au laboratoire LP3 en collaboration avec une entreprise « BEAMIND ». Cette dernière est en train de développer des méthodes basées sur la photo-émission pour le contrôle de la connectique des cartes en microélectronique et voulait comparer les effets de différents systèmes laser. La deuxième étude avait pour objectif une meilleure compréhension des mécanismes d'enlèvement de molécules dans les techniques MALDI et MAPLE et a eu lieu aux Etats-Unis. La troisième étude s'est déroulée après mon retour en France en collaboration avec mes collègues américains et a porté sur la limitation d'un sur-réchauffement de la matière et de son lien avec l'existence d'une fluence laser seuil dans l'ablation laser à impulsion picoseconde.

*I-2.2.1. Etude de la photo- émission pour le contrôle de cartes en microélectronique (collaboration avec BEAMIND)*

L'objectif de cette étude a été de trouver les paramètres laser optimaux pour la détection des électrons émis suite à l'irradiation des connections traversantes réalisées sur les cartes électroniques. Ce procédé est utilisé par la société BEAMIND pour contrôler la qualité de cartes en microélectronique. La question pratique a été la suivante : La société avait utilisé un laser nanoseconde et voulait savoir si le laser picoseconde pouvait donner des meilleurs résultats et pour quelle durée d'impulsion ? Pour répondre à cette question, nous avons effectué une étude base sur *un modèle à deux températures (TTM)*<sup>12,13,14</sup>

$$\begin{aligned} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left( k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - G (T_e - T_i) + Q_{abs}, \quad Q_{abs} = I(t) A \alpha \exp(-\alpha z) \\ C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left( k_i \frac{\partial T_i}{\partial z} \right) + G (T_e - T_i) \end{aligned} \quad (I-10)$$

où  $T_e$  est la température d'un sub-système électronique,  $T_i$  est la température du réseau/ions, C et K sont les capacités et la conductivités thermiques,  $G$  est un paramètre du couplage électron-réseau,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, A est l'absorptivité,  $I(t)$  est intensité laser, et z est la profondeur.

Pour les métaux et les fluences laser suffisamment faibles, le modèle de Drude<sup>15</sup> peut être utilisé pour calculer l'absorption de l'énergie laser. Les équations de Fresnel donne la réflectivité, et l'absorptivité  $A = 1 - R$ . Finalement, le coefficient d'absorption est  $\alpha = \frac{2\omega k}{c}$ , où c est la vitesse de la lumière.

Lors de l'interaction laser avec une cible métallique, l'émission d'électrons peut être due à deux mécanismes principaux: la thermoémission et la photoémission. Dans le premier cas, les électrons reçoivent l'énergie par collisions (chauffage), tandis que dans le deuxième cas, ils obtiennent l'énergie directement du rayonnement laser (absorption d'un photon par un électron). L'importance relative de ces deux mécanismes dépend des conditions d'irradiation laser (fluence, longueur d'onde et la duré d'impulsion).

La thermoémission est décrite par une équation de Richardson :

$$dJ_T = dS B T^2 \exp(-\phi / k_B T), \quad (I-11)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann;  $dS$  est l'élément de la surface;  $\phi = U_0 - \varepsilon_F$  est l'énergie de sortie ;  $B = 4\pi me k^2 h^{-3} \sim 120 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$  est une constante qui dépend de la qualité de la surface irradiée;  $U_0$  est une barrière énergétique à l'interface métal -vide;  $\varepsilon_F$  est l'énergie de Fermi.

La photoémission est un processus dans lequel les électrons peuvent quitter la surface grâce à l'absorption d'un ou de plusieurs photons qui fournissent l'énergie supérieure à l'énergie de sortie. Pour décrire la photoémission à un photon, on peut utiliser l'équation d'Einstein pour l'énergie électronique.

$$\varepsilon = h\nu - \phi \quad (I-12)$$

Pour la réalisation d'une photo émission, le quantum d'énergie doit correspondre à  $\phi = 3\div 5 \text{ eV}$  (la valeur dépend du matériau). Puisque seuls les électrons qui sont près de la surface peuvent la quitter, l'efficacité quantique de cet effet est généralement

$$\frac{N_e}{N_{ph}} \sim 10^{-5} \div 10^{-4} \quad (I-13)$$

Si la durée d'impulsion est suffisamment courte, un effet multi-photonique peut être induite et mener à l'éjection d'électrons, même si l'énergie d'un photon est inférieure à  $\phi$ .

Pour décrire la photoémission multi-photonique, la théorie des perturbations a été utilisée. Les équations simplifiées ont été obtenues<sup>16</sup> en utilisant les fonctions d'ondes électroniques dans le champ d'un potentiel constant à l'interface métal -vide.

Des simulations ont été effectuées pour une cible métallique composée d'une couche de 200 nm d'or déposée sur 2  $\mu\text{m}$  de Ni. L'idée générale de cette étude était la suivante: puisque la longueur d'onde de 355 nm est trop longue pour une photoémission à un photon (Au), nous avons donc besoin de considérer la possibilité d'un effet à deux photons, en particulier pour une durée d'impulsion de 10 ps. Ensuite, nous allons comparer le nombre d'électrons éjectés avec celui de la thermo-émission.

Les impulsions laser d'intérêt sont:

(a)  $\tau=10$  ps,  $\lambda=355$  nm

(b)  $\tau=100$  ps,  $\lambda=355$  nm et 266 nm.

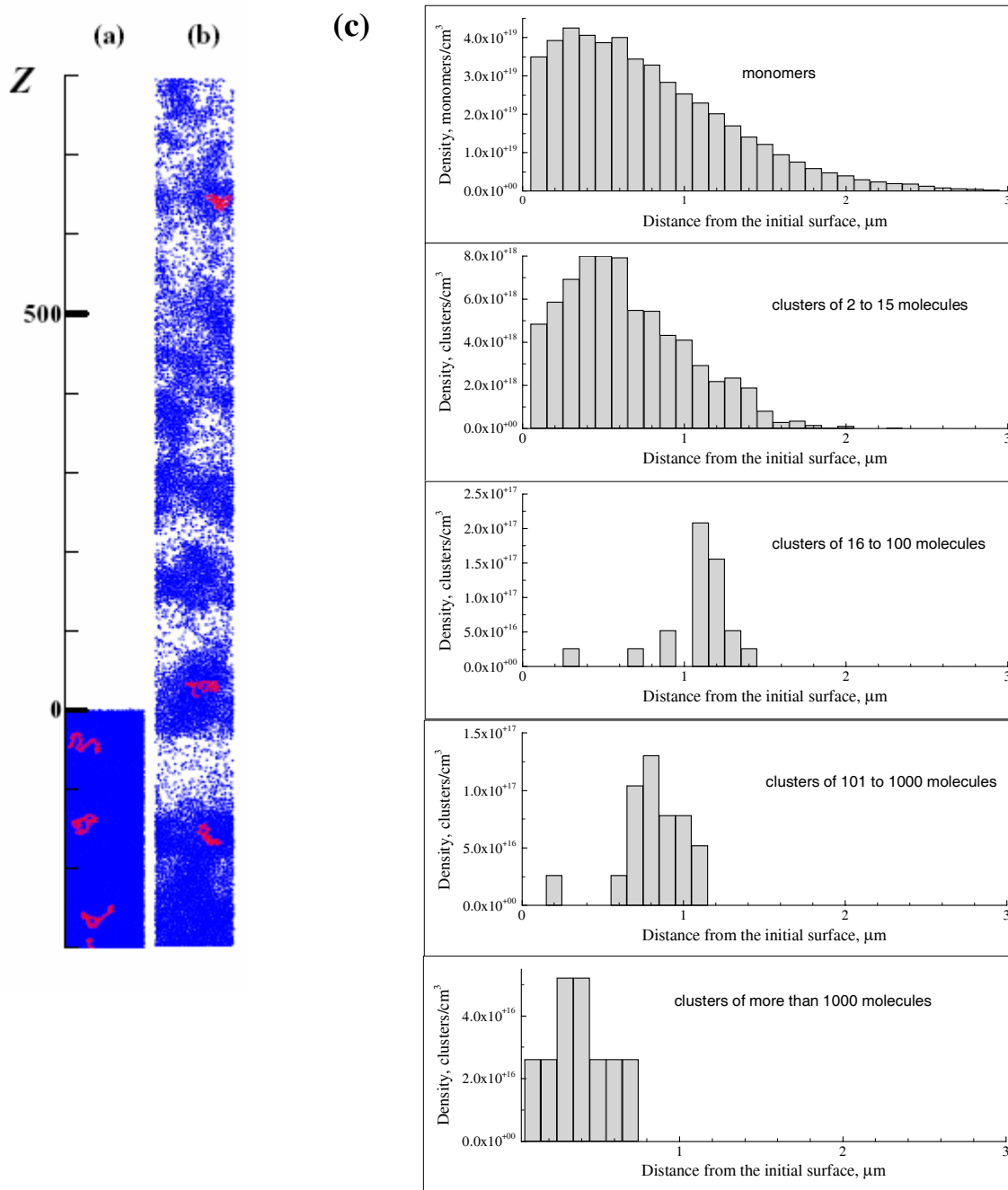
L'analyse effectuée nous a permis de faire les observations suivantes:

- Pour un laser picoseconde, durant l'impulsion laser, la température électronique est largement supérieure à la température du réseau, ce qui favorise la thermoémission. Cette dernière peut avoir lieu même pour les fluences inférieures au seuil de la fusion.
- La photoémission à plusieurs photons est obtenue avec une impulsion de 10 ps à 355 nm. Les impulsions plus courtes favorisent cet effet. Pour les paramètres expérimentaux d'intérêt (ici, 10 ps, 355 nm,  $F < F_m$ ), le nombre d'électrons produits par l'absorption directe à deux photons est largement inférieur que celui produit par la thermoémission.
- Les simulations effectuées pour l'impulsion de 10 ps à 335 nm montrent que le nombre total d'électrons thermo éjectés est  $1.67 \times 10^{12}$  à  $F=0.2 \text{ J/cm}^2$  (au-dessus du seuil de la fusion), ce qui est supérieur à la limite expérimentale de détection ( $\sim 10^8$ ). Pour les impulsions plus longues (100 ps), la fusion commence pour une fluence plus basse, la température des électrons est plus faible et le nombre d'électrons émis ne serait pas suffisant pour être mesuré. L'impulsion laser de durée 10 ps est préférable à celle de 100 ps.
- Le seuil de fusion est plus élevé pour l'impulsion la plus courte. Donc, si on utilise les impulsions picosecondes, on peut augmenter la fluence, et ainsi augmenter le signal d'émission électronique sans induire la fusion de la cible.

#### *I-2.2.2 Etude de l'ablation picoseconde d'une cible solide moléculaire : Applications MALDI et MAPLE (simulation par dynamique moléculaire)*

Cette étude a été effectuée aux USA, dans le groupe du professeur Barbara Garrison. Durant une année et demie, j'ai eu, l'opportunité de mener des travaux basés sur la simulation par dynamique moléculaire et de participer à l'encadrement de son groupe (j'ai notamment participé à la préparation de la thèse de Y. Yingling)

Une attention particulière a d'abord été portée à la désorption laser assistée par matrice (MALDI), permettant l'analyse par la spectrométrie de masse de grandes molécules organiques. Dans cette technique, la cible laser est composée d'une matrice de solvant volatile dans laquelle sont incluses de grandes molécules organiques et biologiques. Des procédés similaires à ceux de la méthode MALDI sont utilisés pour le dépôt de films polymères ultra fins et hautement uniformes (MAPLE). Les films polymères, quand ils sont préparés à partir de matériaux chimio-sélectifs, sont utilisés pour le développement de capteurs chimiques. La performance optimale des capteurs chimiques dépend beaucoup de la composition et des propriétés physiques des films polymères. Dans les deux techniques, MALDI et MAPLE, l'optimisation des conditions expérimentales permet l'éjection des polymères inclus sans qu'ils ne subissent de modification chimique ou mécanique.



**Figure I-1** (a) et (b) - Résultats DM typiques qui montrent la structure d'un substrat moléculaire avant et après une impulsion laser. On peut noter la présence d'agrégats dans le panache. (c) - Nombre d'agrégats par unité de volume en fonction de la distance de la cible pour les différents groupes d'agrégats ( $t=1$  ns, impulsion laser d'une durée de 15 ps, fluence  $F=61$  J/m<sup>2</sup>).

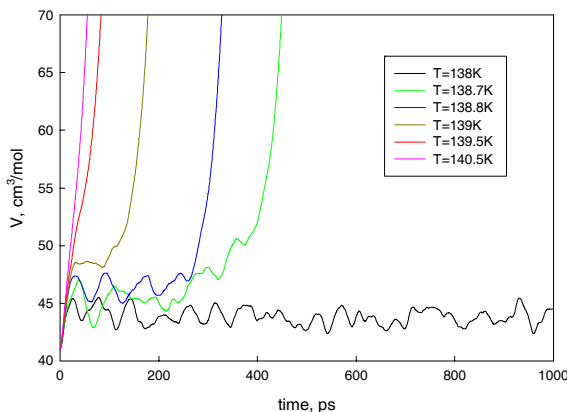
Dans cette étude, nous avons souhaité investiguer les effets des paramètres laser (fluence et durée d'impulsion) sur les mécanismes d'éjection et sur la capacité des molécules polymères éjectées du solide moléculaire à conserver leur intégrité. Pour éclairer ces processus, nous avons donc mené une étude de simulation par dynamique moléculaire du stade initial de l'éjection moléculaire. A cet effet, nous avons utilisé la technique atomistique de type dynamique moléculaire (DM) et, plus particulièrement, un modèle de sphères respirantes ("breathing sphere") développé pour réaliser la simulation de l'ablation laser de matériaux organiques. Pour les molécules poly-atomiques (polymères) analysées, nous avons utilisé le modèle de perles et ressorts ("bead-and-spring"). Ces modèles à gros grain d'unités poly atomiques ont permis d'augmenter significativement la taille du

système et, donc, de réaliser la simulation dans les conditions expérimentales typiques en ablation laser.

Les simulations DM [A17-20] montrent que, suite à l'excitation laser, les polymères inclus dans une matrice moléculaire peuvent être éjectés simultanément au matériau de la matrice (**figure I-1**). Deux régimes différents d'ablation laser, le confinement mécanique de la pression (« stress confinement ») et le confinement thermique (« *thermal confinement* »), sont alors considérés. Dans ces régimes, nous observons ensuite le mouvement des molécules polymères incluses dans la matrice à des profondeurs différentes. Nous constatons alors que les polymères se déplacent plus rapidement et commencent à se déplacer plus tôt quand l'impulsion laser est plus courte. Les résultats de ces calculs montrent qu'à des fluences laser supérieures au seuil d'ablation, de gros agrégats se forment dans le panache d'ablation. Il est démontré que, dans un solide moléculaire, les molécules polymères tendent à se localiser à l'intérieur des agrégats et stabilisent le matériau de la matrice au fur et à mesure que le panache s'étend. De plus, nous avons également étudié la modification structurale et la fragmentation des polymères. Dans certaines conditions, nous pouvons observer que des molécules isolées peuvent être éjectées sans fragmentation.

### *I-2.2.3 Etude fondamentale de la limitation d'un sur-réchauffement de la matière et de son lien avec l'existence d'une fluence laser seuil dans l'ablation laser à impulsion picoseconde*

Après mon retour en France, j'ai proposé une collaboration avec les groupes américains du Prof. Garrison et du Prof. Zhigilei. Nous avons d'abord entrepris une étude fondamentale pour mieux comprendre les mécanismes d'ablation [A13]. L'idée générale de cette étude a été la suivante: puisque l'ablation laser de nombreux matériaux a des caractéristiques similaires, on peut penser qu'en régime d'ablation thermique le phénomène essentiel est similaire pour les différents matériaux et, qu'il peut donc être décrit par un système –«modèle». Afin d'analyser les origines de l'existence d'un seuil d'ablation, nous avons effectué des séries de simulations à la pression constantes (NPT) et des séries de calculs avec une pression et une enthalpie constantes (NPH). Les simulations ont été conçues pour un système Lennard - Jones (LJ) dont les propriétés sont connues. Les simulations NPT nous permettent de modéliser un liquide surchauffé avec une température variable à pression constante. Les simulations NPH nous permettent d'ajouter de façon contrôlée de petites quantités d'énergie (enthalpie) au liquide surchauffé près de la région d'instabilité. Nous avons trouvé que l'ébullition homogène du liquide surchauffé se produisait dans un intervalle très étroit de température autour de  $0.9 T_c$ , et que la période d'incubation pour le début de l'ébullition homogène diminue de plus d'une nanoseconde à une picoseconde pour une augmentation de la température de 1 %. Ce résultat est en accord avec l'observation d'un seuil d'ablation et suggère que la nucléation homogène est liée à l'existence de ce seuil (**figure I-2**).



**Figure I-2.** Volume vs temps pour différentes températures obtenues dans les simulations DM (NPT). La taille du système est 6912 atomes.

Dans l'étude plus récente présentée dans la partie suivante, nous avons démontré que l'explosion des phases n'est qu'une partie du mécanisme de la décomposition d'une cible. Néanmoins, cette étude par DM a été très instructive et a servi pour les travaux de thèse de Karine Gouriet qui sont en cours au LP3.

### ***1-2.3 Etude de mécanismes des interactions laser en régime femtoseconde***

Depuis mon entrée au CNRS en 2002, mes principaux intérêts scientifiques ont été axés sur les interactions courtes et ultra-courtes. Ainsi, j'ai initié plusieurs études numériques de ces interactions avec des cibles métalliques et diélectriques. Les phénomènes physiques qui ont lieu durant ces interactions ne sont pas encore clairs. En effet, même dans le cas de cibles métalliques, la détermination des mécanismes de décomposition de la cible nécessitait des études complémentaires. L'autre question concerne le seuil d'endommagement qui pourrait être « déterministe » pour les cibles diélectriques. Le développement de nombreuses applications, ainsi que l'explication de résultats expérimentaux nécessitent également de nouvelles études numériques.

La principale caractéristique qui rend l'ablation courte et ultracourte attractive est le fait que la durée d'impulsion soit largement inférieure à la durée de relaxation électron-ion/réseau,  $t_{ei} \sim 1-10$  ps. De plus, le temps  $t_h$  nécessaire pour que la diffusion électronique atteigne une profondeur de pénétration optique est largement supérieure à la durée d'impulsion. Du fait d'une grande différence entre les masses électronique et ionique, seule la température des électrons augmente pendant l'impulsion laser et les effets thermiques peuvent être minimisés. Cependant, les mécanismes de ces interactions ne sont pas encore bien compris.

Pour étudier les mécanismes de décomposition d'une cible métallique lors de l'ablation femtoseconde, nous avons effectué une analyse basée sur la modélisation hydrodynamique. Notons, que si on compare avec les méthodes atomistiques, les modèles hydrodynamiques permettent de traiter les systèmes beaucoup plus importants avec des temps de calculs nettement plus courts. De plus les calculs atomistiques classiques sont généralement basés sur un potentiel d'interaction, qui n'est pas toujours connu et n'est pas toujours valable. Par contre, pour compléter un modèle hydrodynamique, il faut inclure une équation d'état qui reste valable durant le processus. C'est pour pouvoir réaliser une telle modélisation avec une telle équation d'état réaliste que j'ai pris contact avec les collègues de Laboratoire des Equations d'Etat d'une Validité Large de l'Institut des Hautes Températures (ex IVTAN) de l'Académie des Sciences de la Fédération de Russie (Moscou). Un chercheur russe, Mikhail Povarnitsyn, est ainsi venu pour effectuer un stage postdoctoral au sein du Laboratoire LP3 et a travaillé avec moi durant un an (2006) [A3, A5]. L'objectif de notre étude était de mieux comprendre les mécanismes d'interaction ultra-brève avec des cibles métalliques et d'expliquer les résultats expérimentaux, tels que la formation d'agrégats observée durant l'ablation femtoseconde par mes collègues (Jörg Hermann, David Grojo, Sylvie Noël, Sébastien Bruno) au LP3.

Une autre étude a été axée sur les cibles diélectriques et a été effectuée dans le cadre d'un stage de DEA «Science des Matériaux (Surfaces, Interfaces)» de Mikhail Mamatkoulou (Marseille). L'objectif de cette étude a été de trouver les seuils d'endommagement de quelques matériaux et de valider le modèle en comparant les résultats avec des expériences.

#### ***1-2.3.1 Système d'équations***

En utilisant le modèle à deux températures (TTM) et en supposant que les vitesses d'un mouvement hydrodynamique des électrons et des ions sont les mêmes (pour satisfaire la condition de la quasi-neutralité) mais que les autres paramètres sont différents, nous pouvons écrire les équations pour la masse, le moment, l'énergie des électrons et des ions :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} = 0, \quad (\text{I-14})$$



$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2 + P)}{\partial x} = 0, \quad (\text{I-15})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho \left( E_e + \frac{u^2}{2} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \rho u \left( E_e + \frac{u^2}{2} \right) + u P_e \right] = -u \frac{\partial P_i}{\partial x} + Q_L - Q_{ei} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \chi_e \frac{\partial T_e}{\partial x} \right) \quad (\text{I-16})$$

$$\frac{\partial(\rho E_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u E_i)}{\partial x} = -P_i \frac{\partial u}{\partial x} + Q_{ei}, \quad (\text{I-17})$$

où  $\rho$  est la densité,  $u$  est la vitesse hydrodynamique,  $P = P_e + P_i$  est la somme des pressions électroniques et ioniques,  $E_e$  et  $E_i$  sont les énergies spécifiques des électrons et des ions,  $\chi_e$  et  $T_e$  sont la conductivité et la température des électrons,  $Q_{ei}$  et  $Q_L$  sont le terme du couplage et le terme source laser, respectivement. Dans les simulations, pour décrire l'absorption d'énergie nous avons utilisé le profil temporel Gaussien du faisceau laser et le modèle de Drude.

La fréquence des collisions électron-ion, est un paramètre important, qui définit les propriétés telles que la force du couplage électron-ion, la conductivité électrique et thermique. Pour les températures inférieures à la température de Debye (qui typiquement a la valeur de quelque eV pour les métaux) nous utilisons l'expression suivante

$$\nu_{cold} = 2K_S \frac{e^2 k_B T_i}{\hbar^2 v_F} \quad (\text{I-18})$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck et  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $v_F = \hbar(3\pi^2 n_e)^{1/3} / m_e$  est la vitesse de Fermi d'un gaz électronique dégénéré.  $K_S$  est un coefficient dont la valeur dépend du matériau et qui peut être ajustée pour correspondre à la magnitude mesurée de la fréquence sous conditions normales. Pour un plasma chaud et idéal, on peut utiliser l'équation de Spitzer

$$\nu_{hot} = 4\sqrt{2\pi} n_e Z e^4 \Lambda / [3\sqrt{m_e} (k_B T_e)^{3/2}], \quad (\text{I-19})$$

où  $Z$  est le nombre moyen d'électrons par une particule lourde ( $Z$  n'est pas obligatoirement entier), et  $n_e = Z n_i$ , où  $n_i$  est la densité d'ions. Une interpolation entre les équations (I-18) et (I-19) dans une zone de transition donne

$$1/\nu = 1/\nu_{cold} + 1/\nu_{hot} \quad (\text{I-20})$$

Notons ici que le libre parcours moyen des électrons,  $\lambda_e$ , ne doit pas être inférieur à la distance inter atomique  $r_0 = (3/(4\pi n_i))^{1/3}$  et nous pouvons obtenir une restriction supplémentaire  $\nu < \nu_e / r_0$ , où  $\nu_e = (v_F + k_B T_e / m_e)^{1/2}$  est la vitesse des collisions.

Pour décrire l'échange électron-ion dû aux collisions, nous avons utilisé un coefficient de couplage  $G$ <sup>17</sup>. Le calcul de la conductivité thermique électronique a été basé sur les travaux de S. Anisimov et B. Rethfeld.<sup>18</sup>

### I-2.3.2 Equation d'état à deux températures

L'équation d'état (EOS) est essentielle pour la modélisation hydrodynamique de l'ablation laser. L'EOS est souvent donnée par les liens entre la pression  $P$ , l'énergie interne  $E$ , la densité  $\rho$  et la température  $T$ . Le succès de la simulation dépend fortement de la qualité de l'EOS utilisée. De plus, l'équation d'état à deux températures doit pouvoir décrire les états hors équilibre. Nous avons donc séparé les sous-systèmes en utilisant la pression des électrons  $P_e(T_e)$  et l'expression de la pression ionique suivante

$$P_i(T_i) = P(T_e \equiv T_i) - P_e(T_i). \quad (\text{I-21})$$

Pour compléter notre modèle, nous utilisons une équation d'état (EOS) semi empirique pour l'aluminium avec les composants séparés pour les électrons et le réseau (particules lourdes : atomes et ions)<sup>19</sup>. Plus particulièrement, en fonction de la situation, nous utilisons ici deux variantes de l'EoS: (i) avec les états métastables; et (ii) sans les états métastables (EOS stable). Pour tenir compte des processus cinétiques, une estimation du temps de vie de l'état liquide métastable a été introduit comme nous allons le décrire dans ce qui suit [A3].

Dans notre modèle, quand la binodale (la ligne d'équilibre liquide-vapeur) est croisée, nous traitons chaque effet compétitif de la manière suivante:

- (i) pour la décomposition spinodale, un critère de temps de vie du liquide métastable est introduit, qui est basé sur la théorie de la nucléation homogène<sup>20</sup>;
- (ii) pour la fragmentation, un critère de la fracture mécanique de Grady est utilisé.

Dans le premier cas, nous estimons le temps de vie de l'état liquide métastable comme

$$\tau = (CnV)^{-1} \exp(W/k_B T),$$

où  $C = 10^{10} \text{ s}^{-1}$  est le coefficient cinétique,  $n$  est la concentration,  $V$  est le volume,  $W = 16\pi\sigma^3/3\Delta P^2$  est le travail requis pour la transition de phases,  $\Delta P$  est la différence entre la pression de la vapeur saturée à la même température et la pression de la matière,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température de sous-système de particules lourdes (ions/atomes). La dépendance en température de la tension de surface est décrite par

$$\sigma = \sigma_0 (1 - T/T_c)^{1.25}, \quad (\text{I-22})$$

où  $T_c$  est la température critique,  $\sigma_0$  – la tension de la surface dans les conditions normales. Dans ce cas, quand le temps de vie  $\tau$  dans un volume  $V$  est expiré, l'état de la matière n'est plus métastable pour ce point. L'EoS avec les états métastables n'est donc plus appropriée pour ce volume, et nous devons continuer nos calculs de propriétés thermodynamiques en utilisant l'EoS stable.

Pour traiter le deuxième effet, un critère de la fragmentation est utilisé pour la phase liquide avec une pression négative (la force de « spall »)

$$P_s = (6\rho^2 c^3 \sigma \dot{\epsilon})^{1/3} \quad (\text{I-23})$$

et un délai de fracture

$$t_s = \frac{1}{c} (6\sigma/\rho \dot{\epsilon}^2)^{1/3}, \quad (\text{I-24})$$

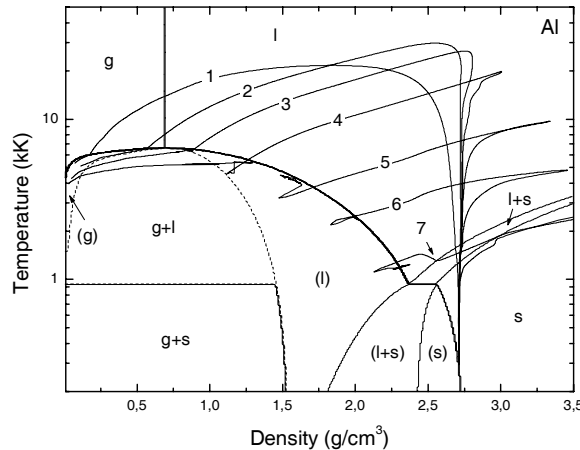
où  $\rho$  est la densité,  $\dot{\epsilon}$  est la vitesse de la déformation (« strain rate ») et  $c$  est la vitesse du son. Quand la pression négative dépasse  $P_s$ , nous introduisons le vide dans la cellule appropriée dans un délai  $t_s$  en mettant la pression à zéro.

Notons que, pour estimer le temps de vie de l'état métastable, nous mettons en jeu les deux processus (la *nucléation* de boules et la *fragmentation* mécanique) et la durée de vie finale correspond au processus qui donne la valeur plus petite. Chacun des deux processus peut dominer dans une cellule donnée de calculs en fonction de la position de l'état de la matière sur le diagramme de phases.

### I-2.3.3 Résultats numériques et conclusions

Pour l'analyse de l'évolution du matériau de la cible après l'irradiation laser, il est instructif d'utiliser un diagramme de phases dans un repère température-densité ( $T, \rho$ ) qui est donné par notre EOS (**figure I-3**). La binodale correspond à l'équilibre thermodynamique vapeur-liquide (la courbe de vapeur saturée). La spinodale détermine la limite de la stabilité thermodynamique de la matière. Les zones entre la binodale et la spinodale montrent les états métastables de la matière: le liquide surchauffé et la vapeur surrefroidi. Initialement, la cible est dans un état solide et elle est irradiée par une impulsion laser de durée d'impulsion  $\tau_L = 100 \text{ fs}$  à la longueur d'onde  $\lambda = 800 \text{ nm}$  et avec une fluence  $F = 5 \text{ J/cm}^2$ . La cible absorbe l'énergie laser dans une zone très fine (couche d'une « épaisseur de peau », de l'ordre de  $10 - 30 \text{ nm}$ , trajectoires 1 – 4 sur la **figure I-3**). Ensuite, l'onde thermique se forme et se propage dans la cible, suivie par l'onde du choc.

Les températures atteintes quelques picosecondes après l'interaction à proximité de la surface de la cible (profondeur  $< 15$  nm) sont suffisamment élevées (jusqu'à  $T = 30000\text{K}$ ) pour que les trajectoires correspondantes passent au-dessus du point critique (CP) et que le matériau de la cible soit directement transformé en phase gazeuse (trajectoires 1 – 2 sur la **figure I-3**). Ensuite, ces trajectoires pénètrent dans la zone de la vapeur surrefroidit, où la condensation commence d'où l'apparition d'un mélange liquide-gaz. Il faut noter, néanmoins, que cette couche représente une fraction très faible de la matière ablatée, donc, le degré de la condensation est insignifiant. La couche suivante de la cible (profondeur de 20 à 30 nm) est d'abord transformée en *liquide métastable*. La partie supérieure de cette couche est chauffée à une température élevée ( $\sim 25000\text{K}$ ), et les trajectoires correspondantes croisent la binodale dans la proximité du point critique (CP) et entrent dans la zone métastable (liquide surchauffé). Sous ces conditions, le matériau de la cible n'est pas stable. Le temps de vie de cet état est calculé comme nous l'avons décrit. Les instabilités thermodynamiques apparaissent dans la proximité du point critique (en particulier, à  $0.9 T_c < T < T_c$ , où  $T_c = 6595$  K pour Al,<sup>19</sup>) en provoquant une décomposition très rapide (en quelques picosecondes) de la matière en mélange liquide-gaz. Un phénomène similaire a été appelé *une décomposition à proximité du point critique*.



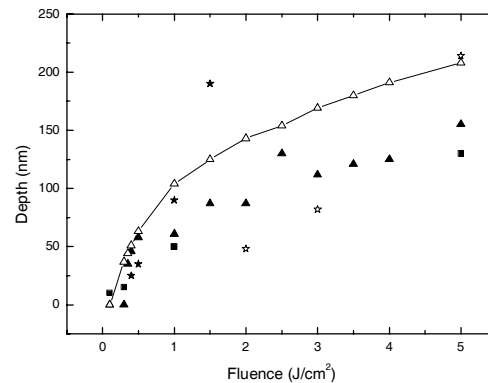
**Figure I-3.** Diagramme de phases pour l'aluminium avec des phases stables et métastables (entre parenthèses) et les trajectoires pour les couches différentes de la cible. Les trajectoires 1 – 7 correspondent à la profondeur de 5, 15, 20, 30, 50, 80, 130 nm de la surface libre de la cible. Ici, les paramètres laser sont les suivants :  $\tau_L = 100$  fs,  $\lambda = 800$  nm, et  $F = 5.0$  J/cm<sup>2</sup>.

Notons, que les mécanismes thermiques concernent une couche d'épaisseur assez faible ( $\approx 10$  nm) de la cible. En réalité, la couche fondue est beaucoup plus épaisse que celles dont les trajectoires entrent dans la zone surchauffée près du point critique. Les autres trajectoires (trajectoires 5 – 7 dans la **figure I-3**), qui sont originaires des couches fondues plus profondes, entrent également dans la zone métastable du liquide surchauffé, mais leurs températures sont beaucoup plus basses que la température critique. Dans ce cas, la matière peut rester dans l'état métastable plus longtemps. Par conséquent, la décomposition mécanique, ayant lieu sous l'action d'une pression négative, commence à dominer les effets thermiques (le temps pour la fracture est plus court que le temps de vie du liquide métastable). Quand le temps pour la fracture expire, le matériau est décomposé dans un mélange de clusters, morceaux liquides et gaz (*fragmentation d'un liquide métastable*). Dans nos simulations pour la fluence laser concernée, ce dernier mécanisme concerne la majeure partie de la profondeur ablatée.

Les fractions de la matière ablatée dues aux mécanismes décrits dépendent des propriétés de la cible et des paramètres du laser. L'analyse de ces fractions en fonction de la fluence laser montre que pour les fluences très basses ( $F < 0.25$  J/cm<sup>2</sup> pour l'aluminium) seule la fusion a lieu. Quand la fluence laser est au-dessus de cette valeur, la spallation se produit. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par dynamique moléculaire. Quand la fluence laser est plus élevée, la *décomposition mécanique d'un liquide métastable* et la *spallation* jouent un rôle principal. Pour les fluences encore plus grandes, les trois mécanismes suivants interviennent :

- (i) atomisation directe;
- (ii) décomposition thermique (à proximité du point critique);
- (iii) décomposition mécanique (décomposition d'un liquide métastable et spallation).

Leur importance varie ont lieu dans les différents zones de la cible relativement à la profondeur. Le troisième mécanisme, néanmoins, est dominant dans les calculs (jusqu'à 80% de la masse ablatée) pour les fluences laser considérées (de 0.1 à 5 J/cm<sup>2</sup>).



**Figure I-4.** Profondeurs fondues (Δ, ligne continue) et ablatées (▲) en fonction de la fluence laser pour l'aluminium. Les données expérimentales sont issues des de références [5] (★) et [7] (☆). Les erreurs dans les données expérimentales sont de l'ordre de 5-10%. Les résultats de simulation d'un autre groupe [10] sont également montrés (■).

Cette simulation a permis d'estimer l'importance des différents mécanismes d'ablation. Les résultats numériques proviennent des données disponibles dans la littérature pour le même matériau. Il se trouve que si seule la décomposition à proximité du point critique est considérée (ou, spinodal décomposition) la profondeur ablatée prédite est considérablement sous-estimée (plusieurs fois) par rapport aux valeurs expérimentales. Ceci peut être attribué au fait que seulement 10-20% de l'ablation est due aux effets critiques, tandis que la décomposition mécanique de la phase liquide métastable explique la profondeur ablatée. Ces résultats confirment également que la zone fondue contribue dans l'estimation de la profondeur ablatée (**figure I-4**).

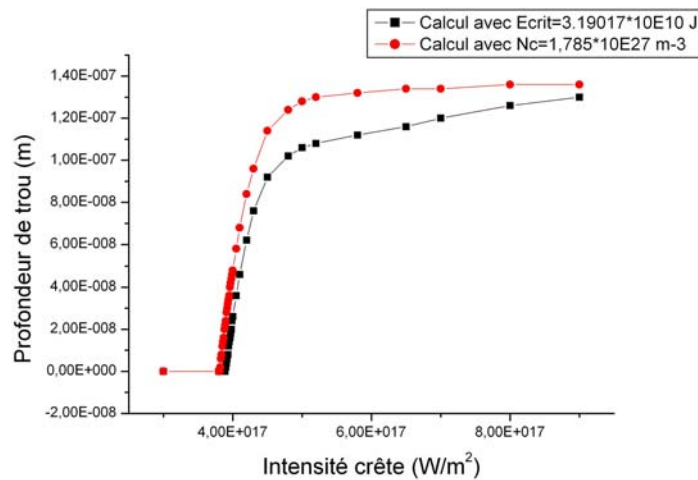
Dans cette étude, nous avons considéré seulement l'ablation d'une cible métallique en une dimension. Une analyse similaire peut être effectuée pour divers matériaux. De plus, une extension de ce modèle en deux dimensions pour la cible multicouche est prévue.

#### I-2.4 Interactions avec des cibles diélectriques

Cette étude a fait l'objet d'un stage de DEA «Science des Matériaux (Surfaces, Interfaces)» de l'Université d'Aix-Marseille II effectué par Mikhail Mamatkoulov (2004)<sup>21</sup>. Dans cette étude, le modèle utilisé est basé sur le couplage d'une équation de densité électronique pour la bande de conduction et d'une équation décrivant l'absorption du faisceau laser au cours de sa propagation dans le solide [A11]. Le premier terme de l'équation de population décrit l'injection due à l'ionisation multiphotonique, le deuxième — l'ionisation par avalanche<sup>22,23,24,25</sup>. Dans cette première étude, l'absorption par les électrons de valence est décrite par le modèle de Drude. Pour simplifier, nous n'avons pas pris en compte les pertes d'électrons dues à la formation d'excitons autopiégés («self-trapped») et à la recombinaison. Cette simplification peut être également expliquée par le fait que dans les matériaux choisis ces processus ont lieu à une échelle de temps plus longue que la durée d'impulsion. Ici, nous avons négligé la thermoémission et la conductivité thermique. Ainsi, le modèle peut-être utilisé seulement quand la profondeur de pénétration optique est supérieure à la profondeur de diffusion électronique. Les calculs sont effectués pour des délais inférieurs à 1 ps et seulement jusqu'à la fin de l'impulsion laser.

Pour vérifier la validité de notre modèle nous avons comparé les résultats des simulations avec des valeurs expérimentales et théoriques obtenus dans la thèse de Fabien Quéré<sup>26</sup> en supposant, comme lui, que le terme d'avalanche est nul. L'accord entre ces résultats étant suffisamment bon, nous avons ensuite calculé les seuils d'ablation pour deux diélectriques,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}$ , pour différentes durées d'impulsions. Ici, la question principale concerne la définition du seuil d'ablation. Par exemple, nous pouvons supposer que l'ablation se produit quand la densité électronique atteint la densité critique car à ce moment le milieu commence à absorber beaucoup d'énergie. La profondeur d'ablation est donc définie comme la distance  $z$  jusqu'à laquelle la densité électronique est supérieure ou égale à  $N_c$ . Les résultats montrent que pour des durées d'impulsion inférieures à 100 fs, les seuils d'ablation expérimentaux et calculés avec notre critère sont très proches. La différence devient plus grande pour les durées de 1300 fs pour  $\text{MgO}$  et 1200 fs pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cela peut être expliqué par le fait que, pour des impulsions laser de durées supérieures à 1000 fs, interviennent des phénomènes physiques qui n'ont pas été prévus dans le modèle.

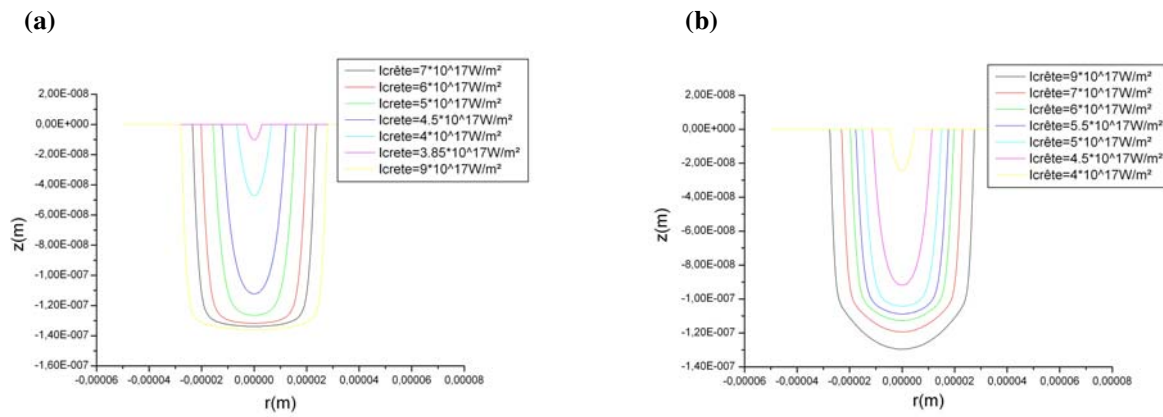
Une autre définition du seuil est basée sur un critère lié à l'énergie absorbée. Selon cette définition, l'ablation se produit dans le domaine où l'énergie absorbée par les électrons de conduction 5 au point  $z$ ) est supérieure à une valeur critique  $E_{\text{crit}}$ .  $E_{\text{crit}}$  est ajusté de façon à obtenir la bonne valeur pour le seuil d'ablation. Nous avons pris l'exemple de  $\text{MgO}$  irradié par une impulsion de 80 fs. Le seuil de claquage est de  $3,8 \cdot 10^{17} \text{ W/m}^2$ . Dans ce cas nous obtenons  $E_{\text{crit}} = 3,2 \cdot 10^{10} \text{ J}$ .



**Figure I-5 :** Profondeur d'ablation calculée avec les deux critères d'ablation.

Nous avons ensuite comparé les deux critères en calculant la profondeur de trou obtenue avec les deux critères pour différentes intensités crêtes. La **figure I-5** présente les résultats des calculs. Nous voyons que les deux critères sont presque équivalents. La quasi-discontinuité observée au niveau du seuil est due à la forte dépendance en intensité de la densité d'excitation. Le fait d'atteindre le seuil de dommage implique que le coefficient d'absorption  $\alpha(z)$  du gaz d'électrons de conduction devient élevé en surface. A partir de ce seuil, l'impulsion laser pénètre donc peu dans le solide, et la densité de porteurs se sature avec l'intensité incidente. Du fait de cette saturation, c'est seulement sur une profondeur d'une centaine de nanomètres, derrière la surface, que la densité d'électrons de conduction, et donc le coefficient d'absorption du gaz d'électrons, continue à augmenter avec l'intensité. Au-delà de cette fine couche fortement excitée, ce coefficient n'évolue quasiment plus, et reste trop faible pour permettre une absorption d'énergie suffisante pour induire une ablation.

Nous avons également étudié les formes des cratères. Les simulations montrent que pour les faibles intensités crêtes, la forme suit le profil radial du faisceau laser (Gaussien). Pour des intensités crêtes plus grandes, la forme devient plus aplatie. Ces types de cratères « à fond plat » ont été observés expérimentalement lors des études sur l'ablation laser des semi-conducteurs et des diélectriques (**figure I-6**).



**Figure I-6.** Formes des cratères : (a)- cratères obtenus avec le critère lié à la densité critique et (b)- cratères obtenues en utilisant le critère lié à l'énergie critique, pour différentes intensités crêtes et un tir unique sur MgO.

## CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1

En conclusion, plusieurs études ont été effectuées pour mieux comprendre les mécanismes d'interaction laser en régimes nano-, pico- et femtoseconde en utilisant des méthodes numériques différentes. Les résultats obtenus peuvent également être utilisés comme conditions initiales pour la modélisation de l'expansion d'un panache créé par interaction laser-cible.

Plus particulièrement, une approche numérique a été utilisée pour étudier l'ablation femtoseconde des cibles métalliques. Pour cela, un code hydrodynamique à deux températures a été développé. Nos simulations mettent en évidence que les mécanismes d'interaction laser avec métaux en régime femtoseconde dépendent de nombreux facteurs, tels que le mécanisme d'absorption, le taux d'échange électron-phonon, les propriétés thermiques et mécaniques de la cible, etc. Pour la première fois, une simulation hydrodynamique de l'ablation femtoseconde a été réalisée en utilisant une équation d'état complète et fiable et en mettant en jeu les estimations cinétiques et mécaniques du temps de vie des états métastables. Les mécanismes d'ablation ont ensuite été examinés en fonction de la profondeur dans le matériau irradié et de la fluence laser. Les résultats de ce modèle montre que la fragmentation d'une couche liquide métastable joue un rôle important dans l'ablation des cibles métalliques.

L'étude présentée sur la création des électrons libres et l'absorption du rayonnement durant l'ablation femtoseconde a permis non seulement de définir un critère d'ablation, mais aussi de prédire certains résultats, tels que le seuil d'ablation et la forme des cratères. Nous avons estimé la profondeur d'ablation produite par des impulsions femtosecondes sur des matériaux diélectriques. Puis en effectuant un calcul en deux dimensions nous avons obtenu des formes de cratères produites par ablation laser. A présent, il serait intéressant d'inclure dans ce programme les termes de pertes et de considérer les autres processus qui ont été négligés. Pour des intensités crêtes suffisamment élevées, la diffusion des électrons devient non négligeable et on pourra donc inclure le terme de diffusion dans l'équation décrivant la dynamique des électrons. L'échange électron-phonon/ion sera également considéré. On pourra ensuite comparer les contributions des différents mécanismes d'ablation, tels que l'explosion Coulombienne et l'ablation thermique hors équilibre. Cette étude plus approfondie est en cours dans le cadre de deux projets ANR « Festic » et « Nanomorphing ».

## REFERENCES DU CHAPITRE I

- 
- [1] *Short Pulse Laser Interactions with Matter: An Introduction*, Ed. by P. Gibbon (Imperial College Press, London, 2005).
- [2] *Femtosecond Laser Spectroscopy*, Ed. by Peter Hannaford (Springer, 2004).
- [3] *Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications*, Ed. by F. Dausinger, F. Lichtner, H. Lubatschowski (Springer, 2004).
- [4] S. Nolte, B. N. Chichkov, H. Welling, Y. Shani, K. Lieberman, and H. Terkel, *Opt. Lett.* **24**, 914 (1999).
- [5] S. Amoroso, R. Bruzzese, M. Vitiello, N. N. Nediakov, and P. A. Atanasov, *Appl. Phys.* **98**, 044907 (2005).
- [6] A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, and J. Boneberg, *Nature Physics* **2**, 44 (2006).
- [7] J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic, and E. Audouard, *Phys. Rev. B* **71**, 165406 (2005).
- [8] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, and S. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **65**, 092103 (2002).
- [9] S. I. Anisimov and B. S. Luk'yanchuk, *Phys. Usp.* **45**, 293 (2002).
- [10] A. M. Komashko, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, M. D. Perry, and P. S. Banks, *Appl. Phys. A* **69**, S95 (1999).
- [11] D. S. Ivanov and L. V. Zhigilei, *Phys. Rev. B* **68**, 064114 (2003).
- [12] M. I. Kaganov, I. M. Livshitz, and L. V. Tanatarov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **31** (1956), 232 [*Sov. Phys. JETP* **4**, (1957) 173 ]
- [13] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **66** (1974), 776 [*Sov. Phys. JETP* **39**, (1974) 375]
- [14] M. Djouder, Rapport de stage de DEA Photonique, Université de Nice Sophia-Antipolis «Etude numérique de l'ablation des métaux par laser femtoseconde » 2003.
- [15] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, NY, 1976)
- [16] S. I. Anisimov et al, *Action of powerful radiation on metals*, Moscow, Nauka (1970), in Russian.
- [17] Ya.B. Zel'dovich, and Yu.P. Raizer. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, (Academic, New York, 1966), Chap. 1
- [18] S. I. Anisimov and B. Rethfeld. On the theory of ultrashort laser pulse interaction with the metal. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. (USA)* **3093**, p.192-203 (2002).
- [19] K. V. Khishchenko, in *Physics of Extreme States of Matter—2005* (IPCP RAS, Chernogolovka, 2005), pp. 170–172.
- [20] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1946).
- [21] M. Mamatkoulov, *Etude numérique de l'ablation par laser de durée d'impulsion ultra-courte (femtoseconde) de matériaux diélectriques*, rapport du stage de DEA « Matériaux et Nanosciences », Université d'Aix-Marseille (2004).
- [22] G. Petite, *Mécanismes fondamentaux de l'ablation laser femtoseconde en « flux intermédiaire »*, dans *Lasers et Techniques Femtosecondes*, Publications de l'Université de Saint-Etienne, 2005, p. 319.
- [23] G. Petite, S. Guizard, Ph. Martin et F. Quéré, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5182 (1999).
- [24] S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite, P. Martin, *Appl. Phys. A*, 2004
- [25] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry, *Phys. Rev. B* **53**, 1749 (1996).
- [26] F. Quéré, *Etude des mécanismes d'excitation électronique associés au claquage des diélectriques induit par un champ laser intense*, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI

## **CHAPITRE 2. ETUDE DE L'EXPANSION D'UN PANACHE PLASMA**

### **CREE PAR LASER IMPULSIONNEL**

**[A12, A15, A16, A21, A22]**

*Cette étude a été effectuée en collaboration avec les chercheurs du LP3 (J. HERMANN, PH. DELAPORTE, M. SENTIS) qui ont notamment réalisé les parties expérimentales. Lors de ces travaux, j'ai encadré E. SAINT-JACQUES (DEA) et K. GOURIET (doctorante) qui travaillaient sur la modélisation.*

A mon retour des Etats Unis, j'ai proposé d'effectuer des études numériques axées sur l'expansion d'un panache plasma créé par laser. J'ai d'abord développé des modèles permettant d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus lors de l'ablation nanoseconde. Notamment, je me suis intéressée à l'interprétation des résultats obtenus par la méthode utilisée pour visualiser les zones de formation de molécules AIO lors de l'ablation d'une cible en aluminium en présence d'oxygène. Ces résultats étaient très originaux car ils montraient la présence de deux zones dans un panache plasma qui ressemblaient aux vortex. Cependant, la pression du gaz ambiant n'était pas suffisamment élevée pour la formation de ces derniers. L'explication de ces phénomènes demandait une étude numérique. Pour pouvoir accéder aux conditions expérimentales, néanmoins, il a fallu augmenter les capacités des modèles existants en terme de densité du panache et de temps d'expansion accessible dans les simulations. Une autre difficulté était liée aux effets collectifs, à la diffusion, à l'échange d'énergie entre les espèces ablatées et le gaz. Pour résoudre ce problème, j'ai développé une nouvelle méthode combinée « Large Particles »-Direct Simulation Monte Carlo (LP-SDMC), qui sera décrite dans ce chapitre. Les capacités du modèle ont ainsi été augmentées grâce à la combinaison de deux approches : (i) approche hydrodynamique pour décrire l'expansion d'un panache dense au début du processus (jusqu'à quelques nanosecondes) et (ii) approche microscopique basée sur la méthode statistique de Monte Carlo (SDMC)<sup>1,2</sup> qui décrit bien le mélange avec le gaz ambiant. Le modèle numérique a été utilisé pour étudier le phénomène d'expansion d'un panache créé lors de l'ablation laser et pour mettre en évidence les processus physiques mis en jeu dans la plume plasma durant l'expansion.

Ensuite, en harmonie avec les évolutions des activités du laboratoire LP3 et les nouvelles thématiques scientifiques autour des lasers à impulsions ultra-brèves, mes activités se sont orientées vers l'interaction en régime lasers femtoseconde. J'ai, donc, initié des études axées sur les interactions laser courtes et ultra-courtes avec des cibles métalliques et diélectriques. Grâce aux travaux de deux stagiaires (Mikhail Mamatkulov et Madjid Djouder), et d'un post-doc (Mikhail Povarnitsyn), nous avons développé des modèles pour simuler ces interactions. Ces modèles permettent de mieux comprendre les processus physiques qui se produisent dans la cible et qui amènent à l'éjection de la matière ablatée. Néanmoins, de nombreux autres aspects concernant les propriétés du plasma créé, restaient encore méconnus. La compréhension de ces phénomènes est pourtant également importante pour le développement de nouvelles applications, tels que la LIBS, la synthèse de nano agrégats, le dépôt de couches minces et le nano-usinage. Pour étudier l'expansion d'un panache plasma créé par un laser femtoseconde, j'ai proposé une approche multi échelle.<sup>3,4,5,6</sup> L'idée principale est basée sur les combinaisons des méthodes numériques suivantes [A15, A16]:

- modèle hydrodynamique pour les interactions femtosecondes;
- modèle hydrodynamique (LP) ou modèle atomistique (SDMC).

L'avantage de la méthode hydrodynamique réside dans des temps de calculs plus courts et les ressources moins importants en terme de mémoire. Cette méthode a été utilisée par Eric Saint-Jacques durant son stage de DEA. Il a modélisé l'expansion d'un panache femtoseconde en deux dimensions en tenant compte de la distribution radiale de l'intensité laser. De l'autre côté, la méthode SDMC est plus adaptée pour simuler un panache hors équilibre thermodynamique et quand la densité de flux est relativement faible pour pouvoir traiter les collisions entre les espèces ablatées. Il semblait intéressant de comparer les résultats obtenus avec ces deux méthodes afin d'identifier la mieux adaptée. De plus, la méthode SDMC offre également la possibilité d'utiliser les résultats des calculs effectués par dynamique moléculaire comme conditions initiales afin de tenir compte de la formation d'agrégats (Chapitre III). Durant cette étude, j'ai eu l'occasion d'encadrer Karine Gouriet, une doctorante qui



travaille au LP3 sur la modélisation atomistique de l'expansion d'un panache créé par laser et la formation d'agrégats.

Lors de ces études effectuées avec des impulsions laser femtosecondes, l'attention a été portée sur la dynamique de l'expansion du panache plasma, la comparaison des méthodes, la comparaison avec un panache créé par laser nanoseconde, et la comparaison entre les résultats obtenus pour différents profils spatiaux du faisceau laser (top-hat et gaussien).

## II-1 Expansion d'un panache créé par laser nanoseconde

### II.-1.1 Modèle hydrodynamique de l'expansion d'un panache plasma (« Large Particles », LP)

Dans cette première partie de notre étude, nous considérons le plasma (panache, ou plume) comme une vapeur d'atomes, ions et électrons sans viscosité ni conductivité thermique. Dans le panache, la température électronique,  $T_e$ , est différente de celle des ions et des atomes neutres,  $T_a$ , due à l'échange lent de l'énergie entre les électrons et les particules lourdes (atomes et ions). En nous basant sur ces considérations, nous pouvons adopter une approche de la dynamique du gaz à deux températures pour décrire le mouvement du panache d'ablation. Dans ce cas, le système d'équations peut être écrit en forme divergente (la plume est en expansion suivant l'axe Z)<sup>7</sup> [A15-16]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{W}) = 0, \quad (\text{II-1})$$

$$\frac{\partial \rho U}{\partial t} + \text{div}(\rho U \vec{W}) + \frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad (\text{II-2})$$

$$\frac{\partial \rho V}{\partial t} + \text{div}(\rho V \vec{W}) + \frac{\partial P}{\partial r} = 0, \quad (\text{II-3})$$

$$\frac{\partial \rho E_a}{\partial t} + \text{div}(\rho E_a \vec{W}) + \text{div}(P_a \vec{W}) = q, \quad (\text{II-4})$$

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \text{div}(\rho E \vec{W}) + \text{div}(P \vec{W}) = -F + q_e, \quad (\text{II-5})$$

$$E = \varepsilon_a + \varepsilon_e + |\vec{W}|^2 / 2, E_a = \varepsilon_a + |\vec{W}|^2 / 2 \quad (\text{II-6})$$

$$P = P_a + P_e, P_a = (\gamma - 1)\rho \varepsilon_a, P_e = (\gamma - 1)\rho_e \varepsilon_e \quad (\text{II-7})$$

où  $\rho$  est la densité,  $U$  et  $V$  sont les composantes axial et radial de la vitesse  $\vec{W}$ ,  $\gamma$  est le paramètre adiabatique,  $\varepsilon_a$  est l'énergie thermique d'ions et de neutres,  $\varepsilon_e$  est l'énergie du gaz d'électrons,  $P_a$  et  $P_e$  sont les pressions partielles des gaz de particules lourdes (ions et atomes neutres) et légères (électrons). Dans l'équation (II-4),  $q = Q_{ei} + Q_{ea}$  décrit l'échange d'énergie entre le gaz d'électrons et le gaz composé d'ions et de neutres,  $F$  est l'énergie perdue par les électrons pour l'ionisation,  $q_e$  est l'énergie gagnée due à l'absorption du plasma.

En supposant que le plasma est à l'équilibre, l'ionisation peut être calculée à partir de l'équation de Saha

$$\frac{n_{l+1}n_e}{n_l} = 2 \frac{Z_{l+1}}{Z_l} \left( 2\pi m_e k_B T / h^2 \right)^{3/2} \exp(-I_i^{l+1} / k_B T) \quad (\text{II-8})$$

Notons également que l'équation d'état doit être utilisée dans les équations (II-7). Dans cette étude, nous avons utilisé l'équation d'un gaz idéal. D'autres équations d'états, tels que SESAM, seront ensuite utilisées pour poursuivre cette étude.

En présence d'un gaz d'une pression élevée (de l'ordre de la pression atmosphérique), la première équation du système est remplacée par les deux équations suivantes<sup>8</sup>:

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} + \text{div}(\rho_a \vec{W}) = 0 \quad (\text{II-9})$$

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g \vec{W}) = 0 \quad (\text{II-10})$$

et dans les autres équations  $\rho = \rho_a + \rho_g$ ,  $P = k_B T(n_a + n_e + n_g)$ , où  $g$  correspond au gaz.

Pour résoudre numériquement le système (II-1)-(II-10), nous utilisons la méthode de particules larges (LP) adaptée pour l'interaction laser-cible.<sup>9</sup> Les avantages de cette méthode résident dans le découplage de processus physiques et dans la combinaison des approches d'Euler et de Lagrange, ce qui donne la possibilité de calculer de manière efficace l'expansion initiale du panache dans un gaz ou sous vide.

La chaleur obtenue par les ions et les atomes en collisions avec les électrons est

$$q = Q_{ei} + Q_{ea} = \frac{2m_e}{m} \frac{3}{2} k(T_e - T_a) n_e (v_{ei} + v_{ea}), \quad (\text{II-11})$$

où  $v_{ei}$  et  $v_{ea}$  sont les fréquences moyennes de collisions électron-ion (e-i) et électron-atome (e-a) respectivement. Les fréquences de collisions sont

$$v_{ei} = \frac{4(2\pi)^{1/2} n_i e^4 \Lambda_C}{3m_e^{1/2} (kT_e)^{3/2}}, \quad (\text{II-12})$$

$$v_{ea} = \frac{\bar{c} \Sigma n_a n_e}{2}, \quad (\text{II-13})$$

où  $\Lambda_C$  est le logarithme de Coulomb, et  $\bar{c}$  est la vitesse relative moyenne,  $\Sigma$  est la section efficace de collisions électron-atome. L'énergie perdue par les électrons pour l'ionisation

$$F = \frac{2n_e n_a \varepsilon_i k_{ei}}{3}, \quad (\text{II-14})$$

où

$$k_{ei} = 2 \frac{(2\pi m_e kT_e)^{3/2}}{h^3 n_e} k_{rec} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{T_e}\right) \quad (\text{II-15})$$

est le taux d'ionisation par impacte électronique, et

$$k_{rec} = \frac{4\pi(2\pi)^{1/2}}{9} \frac{e^{10}}{m_e^{1/2} (kT_e)^{9/2}} n_e \quad (\text{II-16})$$

est le taux de recombinaison à trois corps.

Les conditions initiales à la surface ( $z = 0$ ) sont calculées à partir de l'absorption de l'énergie d'une impulsion laser au profil temporel Gaussien et de durée d'impulsion  $\tau$ . Le modèle d'évaporation thermique est utilisé, et la pression de la vapeur sur la surface est donnée par l'équation de Clapeyron-Clausius. Nous supposons également que les distributions radiales des deux températures sont uniformes dans la tache focale. Puisque les électrons absorbent l'énergie laser, la température d'un gaz d'électrons peut être plus élevée au début que celle des atomes et des ions. Les paramètres initiaux du flux d'ablation à  $z = 0$  et  $r < R_0$  sont calculés en prenant en compte la présence de la couche de Knudsen.<sup>10,11</sup>

Quand la durée de l'impulsion est supérieure à la nanoseconde, l'absorption du rayonnement laser par le plasma peut devenir significatif (augmentation du  $\varepsilon_e$ ). Pour décrire cet effet, il faut ajouter les termes et les équations permettant de tenir compte du flux radiatif<sup>12</sup>:

$$q_v = -\frac{c}{3\xi_v} \frac{\partial U_v}{\partial z}, \quad \frac{\partial}{\partial z} q_v + c\xi_v U_v = c\xi_v U_{bv} \quad (\text{II-17})$$

$$U_{bv} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 [\exp(h\nu/k_B T) - 1]}, \quad q = \int_{\nu} q_{\nu} d\nu, \quad (\text{II-18})$$

où  $\nu$  est la fréquence de la radiation,  $\xi$  est le coefficient d'absorption du plasma donné par la somme suivante

$$\xi_{\nu} = \xi_{ei} + \xi_{ea} + \xi_{pi}, \quad (\text{II-19})$$

avec le coefficient d'absorption électron-ion (inverse Bremsstrahlung) défini par :

$$\xi_{ei} = \frac{3.69 \times 10^8 n_e \sum_{l=1}^{l_{\max}} l^2 n_{i,l}}{\sqrt{T} \nu^3} [1 - \exp(-h\nu/k_B T)], \quad (\text{II-20})$$

où  $N_{il}$  est le nombre d'ions avec la charge  $l$ .

Le coefficient d'absorption due à l'effet inverse Bremsstrahlung électron-atome est donné par

$$\xi_{ea} = \frac{e^2 n_e}{\pi m_e c \nu^2} n_a \sigma_c \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_e}}, \quad (\text{II-21})$$

L'absorption due à la photo ionisation peut être calculée comme :

$$\xi_{pi} = \sum_{n=n^*}^{\infty} N_n \sigma_{vn} \quad (\text{II-22})$$

où  $N_n$  et  $\sigma$  sont les densités et les sections efficaces d'absorption au niveau  $n$ ,  $n^*$  est le premier niveau, répondant au critère suivant: l'énergie du photon doit être supérieure à celle de l'énergie de liaison de l'électron.

### II.-1.2 Modélisation Directe Monte Carlo (SDMC)

L'approche alternative à la modélisation hydrodynamique est basée sur la simulation directe Monte Carlo (SDMC)<sup>1</sup>. L'avantage de la méthode SDMC c'est qu'elle est atomistique et reste valable dans les conditions d'absence d'équilibre thermodynamique (basse densité, par exemple). Par contre, cette méthode est statistique et donc nécessite les moyens de calculs plus performants en termes de mémoire et de temps d'exécution. Dans des simulations SDMC, le panache d'ablation est modélisé en utilisant un ensemble de particules ( $10^7$ - $10^8$ ) qui représentent les atomes et/ou les molécules du panache.

Dans cette méthode, les flux de gaz sont simulés par un ensemble représentatif d'atomes et de molécules (typiquement de  $10^3$  à  $10^6$ ). L'ensemble des composantes de vitesses et les coordonnées d'atomes sont stockés dans la mémoire d'ordinateur et leurs valeurs sont modifiées après les calculs des collisions. Pour que les simulations correspondent à la réalité, il faut que la fréquence de collisions soit identique à celle du système réel. Cela peut être effectué soit en augmentant la section efficace soit en introduisant le facteur  $Q=N_R/N_S$  (le rapport du nombre de particules réels  $N_R$  par celui de particules dans les simulations  $N_S$ ) dans l'équation de la fréquence de collisions ou du compteur de temps (dépend de technique spécifique). Il est également très important que le rapport du libre parcours moyen  $l$  par la longueur caractéristique  $L$  (nombre de Knudsen  $Kn=l/L$ ) dans la simulation soit identique à celui du système réel [A15, A16, A26-31].

La technique SDMC utilise le découplage du mouvement atomique et les collisions entre les atomes. Le temps est augmenté par les petits pas. La simulation est basée sur la répétition des procédures suivantes:

- (i) Mouvement de particules correspondant au pas de temps.
- (ii) Calcul d'une série représentative de collisions correspondant au pas de temps et aux paramètres du gaz dans chaque cellule et re- définition des vitesses.
- (iii) Indexation des particules.

Le pas de temps doit être inférieur au temps moyen de collisions. La taille du système doit être inférieure au libre parcours moyen local, pour que le changement du flux au travers d'une cellule soit minimal.

La méthode a les mêmes limitations que la théorie cinétique des gaz, qui est basée sur l'équation de Boltzmann. Les limitations principales sont l'hypothèse d'un chaos moléculaire et la condition d'un gaz dilué. En pratique, l'application de la méthode reste souvent limitée par les capacités de calculs en termes de mémoire et de vitesse, d'autant plus qu'il faut répéter ces procédures pour diminuer l'erreur statistique. Les détails de la méthode ont été présentés dans Ref.<sup>1,13</sup>

### II.-1.3. Méthode combinée (LP-SDMC)

Pour effectuer la modélisation de l'expansion d'un panache plasma dans des conditions pour lesquelles le taux d'ablation est plus élevé et pour une gamme de pression plus importante, nous avons récemment proposé un nouveau modèle hybride LP-SDMC, où la première étape de la formation du panache est calculée en utilisant la méthode macroscopique LP, et ensuite, lors de l'expansion du panache, la simulation est poursuivie en utilisant la méthode DSMC. Cette approche a permis d'enlever les limitations des approches précédentes et d'augmenter de façon importante la capacité du modèle [A15, A16].

Dans notre modèle, les calculs hydrodynamiques sont effectués jusqu'à un certain temps  $t_0$ , et ensuite les mouvements des espèces ablatées et du gaz ambiant sont calculés en utilisant la méthode microscopique Monte Carlo (DSMC). D'un côté, le temps  $t_0$  doit être suffisamment long pour que la densité du panache diminue de quelques ordres de grandeur par rapport à la valeur initiale. Durant l'expansion du panache, le nombre de Knudsen caractéristique ( $Kn=\lambda/L$ ) diminue jusqu'aux valeurs requises pour l'application effective de la méthode SDMC. De plus, le temps  $t_0$  doit être suffisant pour que les processus d'ionisation/recombinaison soient pris en compte dans l'évolution du plasma. De l'autre côté, le temps de la transition doit être suffisamment court, pour que la diffusion de la masse et le transfert de la chaleur entre les atomes de gaz ambiant et le panache ne soient pas trop importants. Pour  $t > t_0$ , l'expansion du panache d'ablation dans un gaz ambiant est calculée en utilisant la méthode de la Simulation Directe Monte Carlo (SDMC).

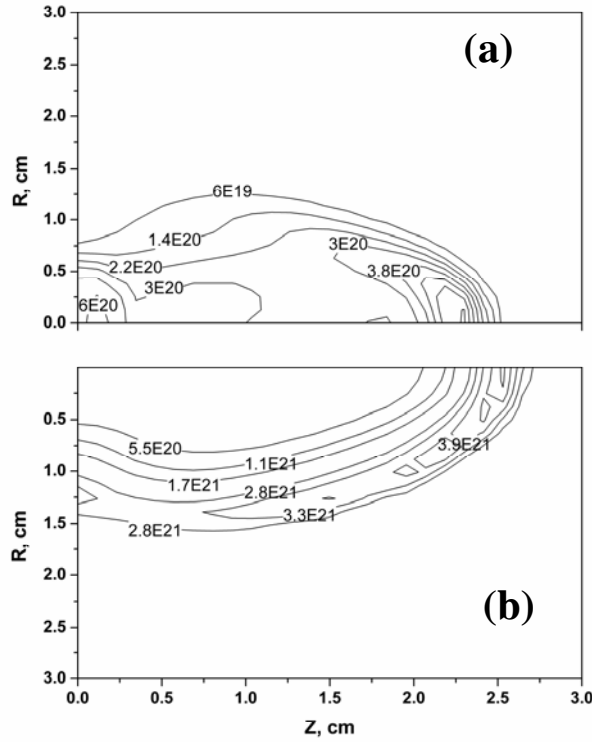
### Résultats principaux de calculs combinés LP -SDMC

Le modèle développé a été utilisé pour simuler l'expansion d'un panache plasma créée par laser en présence d'un gaz ambiant. Notamment, les résultats de simulations obtenus pour l'ablation d'une cible solide d'aluminium en présence d'oxygène ou de l'argon sont présentés ci-après [A15, A16].

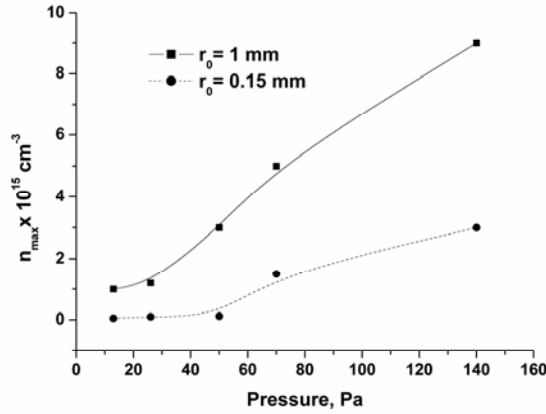
Sous basse pression, l'expansion initiale est légèrement affectée par le gaz, et ensuite le transport du matériau ablaté est contrôlé par la diffusion. A partir d'une certaine pression, qui peut être déterminée à l'aide de ces simulations, un effet de *chase-neige* (« *snowplow* ») est observé dans l'analyse du profil de la densité de la plume et celui du gaz en deux dimensions (**figure II-1**). Cet effet implique une forte compression du panache et du gaz devant le panache. Si la fluence laser est telle que l'expansion du panache soit sous-sonique, la compression n'implique pas la formation d'ondes de choc, et le phénomène de diffusion domine. La méthode de Monte Carlo, qui décrit facilement la diffusion, s'applique bien à cette situation. Si, par contre, la fluence laser dépasse largement (environ 10 fois) le seuil d'ablation, alors l'expansion de la plume devient supersonique et deux ou plusieurs ondes de choc se forment. Une onde (externe) se propage au travers du gaz ambiant, tandis que l'autre (interne) se déplace dans la direction opposée à l'intérieur de la plume.<sup>14,15,16,17</sup>

Pour décrire ces processus, la dynamique de gaz est bien adaptée. Dans ce cas, il faut également tenir compte du stade terminal turbulent dirigé par l'instabilité de type Rayleigh-Taylor.<sup>17,18</sup>

Les résultats de ces simulations montrent, ensuite, que les dimensions de la tache focale affectent le processus d'expansion (**figure II-2**). Par exemple, pour une même fluence laser, plus la tache focale est grande, plus la densité est élevée dans la partie comprimée du front du panache. En effet, l'expansion radiale du panache est plus faible dans ce cas, l'énergie thermique étant transférée en l'énergie cinétique du mouvement axial, ce qui favorise l'augmentation de la vitesse de flux.



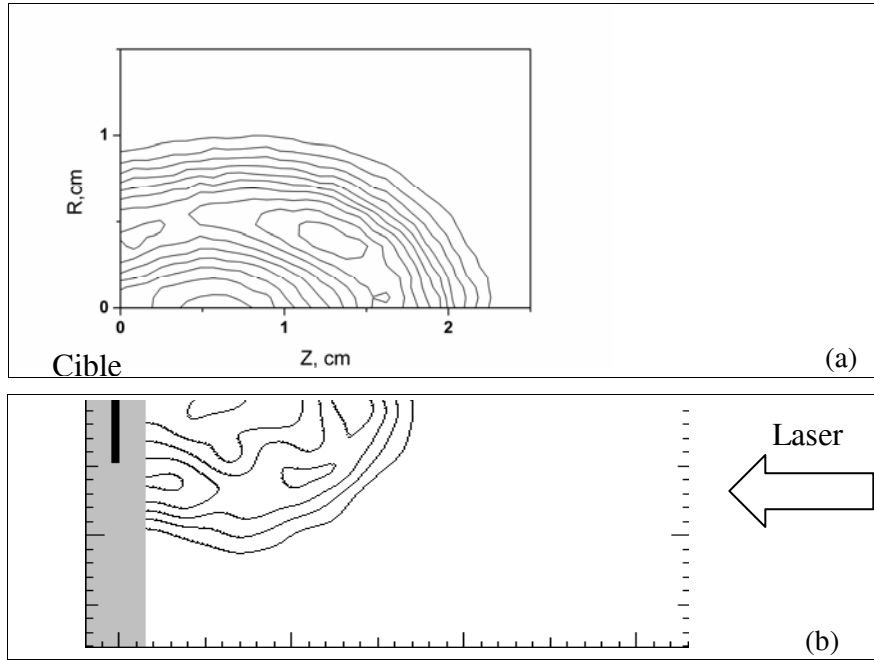
**Figure II- 1.** Distributions de la densité en nombre d'atomes ou de molécules par  $m^3$  pour (a) -plume; (b) gaz. Les résultats sont obtenus pour une cible d'Al en présence d'oxygène pour une tache focale de 1 mm, une énergie laser de 15 mJ, et une pression ambiante de 70 Pa, à  $t = 2.6 \mu s$  après le début de l'impulsion.



**Figure II-2.** Densité maximale du front du panache en fonction de la pression ambiante. Les calculs sont effectués pour une cible d'Al dans  $O_2$  et deux dimensions de la tache focale à une même fluence laser de  $20 J/cm^2$ . Les résultats sont obtenus à  $t = 2.6 \mu s$  après le début de l'impulsion.

L'évolution temporelle de la densité d'atomes dans l'état fondamental calculée par ces simulations est similaire à celle obtenue lors des expériences pour différentes pressions du gaz<sup>19</sup>. Les résultats expérimentaux confirment l'effet « chasse-neige » observé dans l'oxygène à 70 Pa.

De même, si la pression d'O<sub>2</sub> est moins élevée (13 Pa), on observe expérimentalement que l'expansion de la plume est dominée par la diffusion. Les résultats de nos simulations sont donc en accord avec les résultats expérimentaux [A15, A16].



**Figure II-3.** (a) Résultats numériques montrant les distributions 2D de  $np(r, Z) = n_{Al} n_{O_2}$  (b)

Résultats des mesures expérimentales de la densité d'AlO. Ici,  $t=3 \mu s$ ,  $R=0.15 \text{ mm}$ ,  $F \sim 20 \text{ Jcm}^{-2}$ , et  $P=13 \text{ Pa}$ . Les figures montrent une moitié d'un panache. La cible est à gauche. .

Pour déterminer des zones du panache présentant un taux maximal de production de molécules d'AlO ( $n_{AlO}^0$ ), nous avons utilisé le produit de la densité d'atomes d'Al (en  $\text{m}^{-3}$ ) par celle de O<sub>2</sub>,  $n_p(r, Z) = n_{Al} n_{O_2}$ , (figure II-3). Les distributions de  $n_p$  expérimentales et numériques présentent une similitude remarquable. Plus particulièrement, on observe que la distribution spatiale contient deux maximums similaires à la périphérie de la plume à  $t = 6.3 \mu s$ . Pour expliquer l'apparition de ces deux maximums, nous pouvons comparer la distribution  $n_p$  avec la distribution de vitesses dans le flux. La comparaison indique que le maximum, qui est plus près de la surface de la cible, est dû au flux de retro-diffusion (retour de particules vers la cible). En effet, ce flux dirigé vers l'arrière et composé aussi bien d'atomes ablatés que de molécules ambiantes, a été observé dans les simulations numériques. La position du maximum de ce flux correspond à la position du premier maximum dans  $n_p$ . Le second maximum est dû à la dynamique de l'expansion de la plume et au mélange avec le gaz. Les espèces ablatées qui se déplacent en proximité de l'axe du panache sont plus fortement décélérées par le gaz que celles qui se déplacent en formant un angle oblique avec l'axe, puisque la direction préférentielle de l'expansion de la plume est celle de l'axe normal. Après un certain délai, l'expansion radiale (en directions obliques) va également créer une pression sur le gaz. En attendant, la plume se mélange avec le gaz à la périphérie plus efficacement que près de l'axe, et les zones de ces mélanges correspondent au deuxième maximum.

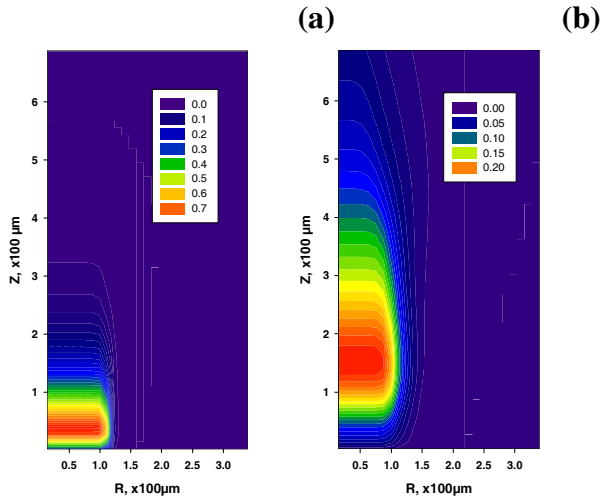
## II.-2 Expansion d'un panache crée par laser femtoseconde

Après avoir développé plusieurs modèles pour l'expansion d'un panache plasma créé par lasers nanoseconde, mon intérêt s'est porté sur les plasmas créés par des impulsions fémtosecondes [A3, A5,

A12]. En effet, la compréhension des phénomènes physiques qui ont lieu durant ces interactions est un sujet scientifique nouveau qui fait l'objet de nombreuses études expérimentales et qui nécessite le développement de modèles spécifiques. La durée d'impulsion de ces lasers est inférieure au temps de la relaxation des systèmes électrons -phonons/ions, ce qui rend ces lasers très intéressants pour de nombreuses applications. En même temps, l'interaction engendre des processus bien différents de ceux induits en régime nanoseconde. On peut donc s'attendre à ce que les propriétés du panache créé ne soient pas les mêmes. La connaissance de ces propriétés est nécessaire pour le développement des techniques tels que la LIBS, la synthèse de nano agrégats et le dépôt de couches minces.

#### II.-2.1. Etude numérique d'un plasma femtoseconde basée sur l'approche hydrodynamique

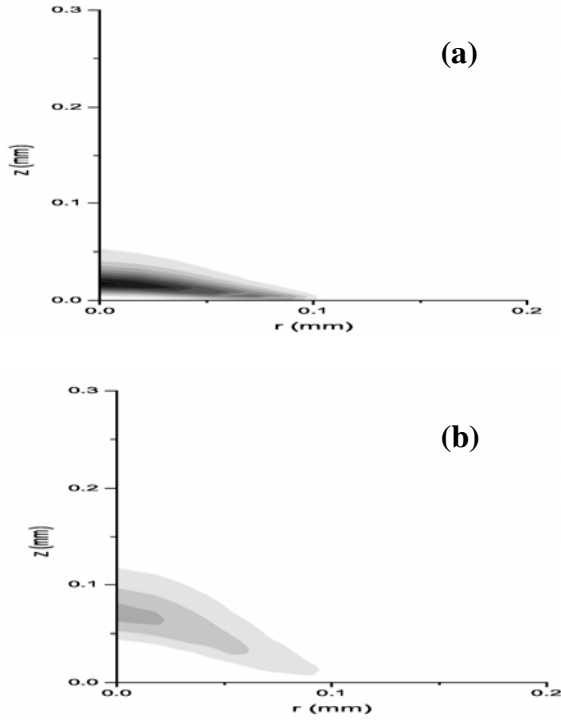
L'ablation femtoseconde des cibles métalliques est décrite par un modèle hydrodynamique unidimensionnel. L'absorption de l'énergie laser est traitée par une résolution numérique de l'équation de Helmholtz couplée avec les équations de mouvement et d'énergie.



**Figure II-4.** Densité du panache calculée pour  $\lambda = 800 \text{ nm}$  et deux délais (a)-24 ns et (b)- 44ns après le début d'impulsion laser. La durée d'impulsion est 100 fs, la fluence laser est  $5 \text{ J/cm}^2$ , le rayon de la tache focale est  $100 \mu\text{m}$ . La cible est en bas.

Pour pouvoir calculer l'évolution d'un panache plasma créé par un laser femtoseconde en 2D, les résultats du modèle hydrodynamique 1D sont utilisés comme conditions initiales pour la modélisation hydrodynamique suivante. Le temps de transition de l'expansion 1D vers 2D est d'environ 4 ns. Au début du calcul 2D, la distribution radiale est considérée uniforme. Pour simplifier le calcul, nous faisons l'hypothèse d'une ablation sous vide et le transport du rayonnement est négligé. Comme le montre le résultat d'une simulation 2D présentée sur la **figure II-4**, l'ablation par une impulsion laser d'une durée de 100 fs conduit à la formation d'un panache très focalisé en avant. L'expansion axiale de la plume est forte à cause du rôle important joué par les ondes de détente dans le mécanisme d'ablation [A3, A5, A12].

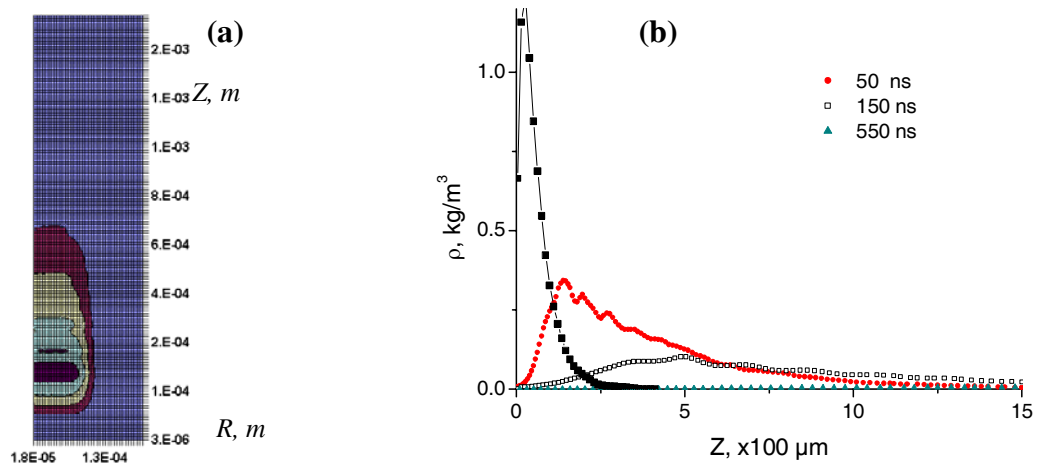
La continuation de ce travail a fait l'objet du stage d'Eric Saint-Jacques. Premièrement, les modifications ont été apportées au premier code 1D qui utilisait l'équation d'état QEOS [A12, A14]. Le recours à une autre équation d'état distincte pour les ions et les électrons a permis d'obtenir des résultats très proches de l'expérience. La modélisation a été faite pour un seul métal, l'Aluminium, mais peut être étendue à d'autres métaux. Deuxièmement, nous avons introduit une distribution gaussienne des conditions initiales (**Figure II-5**) dans le code 2D, modélisant l'expansion du plasma (voir II-1.1). C'est la première fois que de tels calculs sont menés sur l'ablation femtoseconde. La modélisation a fourni des résultats généraux sur la densité, les dimensions et la forme caractéristique du plasma issu de l'ablation femtoseconde. La vitesse d'expansion du plasma a été évaluée à quelques milliers de mètres par seconde. L'effet de la fluence sur la densité du plasma a également été étudié.<sup>20</sup>



**Figure II-5.** Densité du panache obtenue pour un profil Gaussien du faisceau laser pour deux délais après l'impulsion (a) 5 ns et (b) 10 ns. Les conditions initiales sont obtenues en utilisant le code hydrodynamique 1D pour une cible en Al irradiée par une impulsion de 100 fs et pour une fluence laser de  $5 \text{ J/cm}^2$ . La cible est en bas.

## II.-2.2. Etude numérique d'un plasma femtoseconde basée sur l'approche microscopique SDMC

Les résultats obtenus à partir de modèles hydrodynamiques sont satisfaisants. Néanmoins, il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux de la méthode atomistique SDMC. En effet, la courte durée d'impulsion laisse présager d'une absence d'équilibre thermodynamique au front du plasma quand la densité est faible.



**Figure II-6 (a,b)** Résultats SDMC pour l'expansion d'un panache créé par laser. Les conditions initiales sont obtenues en utilisant le code hydrodynamique 1D pour une impulsion femtoseconde et une cible en Al. (a) –profil 2D de la densité du panache ; (b) densité en fonction de la distance pour trois délais différents.



Les résultats de la simulation SDMC (**Figure II-6**) sont en accord avec les résultats de la simulation hydrodynamique. Néanmoins, la méthode SDMC donne une possibilité unique d'utiliser les résultats de calculs par dynamique moléculaire comme conditions initiales pour tenir compte de la formation d'agrégats (Chapitre III). Le développement d'un tel modèle combiné et l'étude détaillée de la formation d'agrégat fait l'objet de travaux de thèse de Karine Gouriet qui sont en cours au LP3 sous ma responsabilité.

## CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2

Un modèle tridimensionnel a été développé pour décrire la formation d'un panache plasma et son expansion sous vide ou dans un gaz dilué [A15, A16]. L'approche proposée combine les avantages de l'approche continue et de l'approche microscopique. La méthode numérique est utilisable pour la simulation d'une ablation à fort flux (fluence laser élevée) et pour un large éventail de pression du gaz ambiant. Le modèle prend en compte la diffusion des masses et l'échange de l'énergie entre les espèces ablatées et celles du gaz ambiant, ainsi que le mouvement collectif des espèces ablatées et des atomes/molécules du gaz ambiant.

L'approche développée a été utilisée pour étudier l'influence du gaz ambiant sur la dynamique de l'expansion de la plume obtenue lors de l'ablation d'une cible d'aluminium en présence d'oxygène. Quand la pression du gaz est modérée, la compression de la plume par le gaz est faible et le processus est gouverné par le mélange diffusif. Avec des pressions beaucoup plus élevées, l'interaction est déterminée par les effets conjugués des pressions fortes de la plume et du gaz. Le front de la plume est alors fortement comprimé, et son centre de masse subit des oscillations. Cet effet de chase-neige conduit à la formation d'une couche compressée dans la partie frontale de la plume. La pression nécessaire à l'apparition de cet effet est déterminée à partir des profils de densité de la plume et du gaz. Cette approche a permis d'éliminer les limitations des approches précédentes et d'augmenter de façon importante la capacité du modèle. Par conséquent, une plus large gamme de conditions d'expériences peut être modélisée en utilisant ce nouveau modèle. Les résultats numériques ont été comparés avec des mesures expérimentales de la densité. La simulation numérique suggère la formation localisée des molécules AlO durant l'ablation.

En ce qui concerne l'expansion d'un plasma créé par laser femtoseconde, les premiers résultats ont montré l'influence du profil spatial du faisceau sur la dynamique de l'expansion du plasma. La comparaison des méthodes numériques suggère que la méthode hydrodynamique donne les résultats satisfaisants, mais la méthode SDMC est plus appropriée pour l'étude de la formation d'agrégats.

Il faudra donc développer un système d'équations cinétiques et tenir compte du rayonnement. L'expansion du plasma femtoseconde dans un gaz ambiant (à la pression atmosphérique ou à basse pression) est aussi un sujet d'étude sur lequel il serait intéressant de travailler. Les résultats obtenus permettraient d'optimiser nombreuses applications dans l'industrie, telles que la synthèse de nano agrégats et la LIBS (les procédés qui font l'objet de nombreux développements au LP3).

## REFERENCES DU CHAPITRE 2

---

- [1] G. A. Bird, *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, Clarendon, Oxford, 1994.
- [2] I. D. Boyd., "Current Strengths and Limitations of the DSMC Method," Workshop on Mathematical Methods for Kinetics Problems, Berlin, Sept. 1997
- [3] G. J. M. Hagelaar, J. Bareilles, L. Garrigues, J.-P. Boeuf, *Contributions to Plasma Physics*, 44,(5-6 ), 529 - 535 (2004)
- [4] J. Bareilles, G.J.M. Hagelaar, L. Garrigues, C. Boniface, J.-P. Boeuf, N. Gascon, *Physics of Plasma*, Vol. 11, Num. 6, pp.3035-3046 (2004).
- [5] I. Revel, L. C. Pitchford, and J.-P. Boeuf, *J. Appl. Phys.* 88, 2234 (2000)
- [6] A. Bogaerts, R. Gijbels., W. Goedheer. *J. Appl. Phys.*, 78(1995), p. 2233-2241
- [7] N. S. Zacharov and I. S. Shainoga, Numerical study of the expansion dynamics and magnetic field generation in laser plumes, *Mechanika zhidkosti i gaza (Rus)*, 6, (1986), p. 135
- [8] A. V. Gusarov, I. Smurov, *J. Appl. Phys.* 97, 014307 (2005)
- [9] O. M. Belotserkovskii, *J. Comput. Phys.* 5, 587 (1970).
- [10] C. J. Knight, *AIAA Journal*, 17 (5), 519 (1979).
- [11] S. I. Anisimov, *Sov. Phys. JETP*, 27(1), 182 (1968).
- [12] B. Wu, Y. Shin, *J. Appl. Phys.* 99, 084310 (2006)
- [13].W.-L. Wang, I.D. Boyd, Hybrid DSMC-CFD simulations of hypersonic flow over sharp and blunted bodies, *AIAA Paper 03-3644*, 2003
- [14] H. L. Brode, *Phys. Fluids*, v. 2, 217 (1959)
- [15] K. P. Stanyukovich, *Unsteady Motion of Continuous Media*, Pergamon, London, 1960
- [16] N. Arnold, J. Gruber and J. Heitz, *Appl. Phys. A.* 69(7), (1999) s87.
- [17] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000
- [18] S. I. Anisimov, Ya. B. Zel'dovich, *Sov. Phys. Lett.*, 3 (10), (1977) 445
- [19] C. Doutouquet, J. Hermann, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 34 (2001)
- [20] E. Saint- Jaques, Rapport du stage de DEA Rayonnement et Plasmas, Université de Provence «Simulation de l'expansion d'un panache de plasma créée par impulsion femtoseconde», 2004 .

# **CAHPITRE 3. FORMATION DE NANO AGREGATS PAR IMPULSIONS LASER ET L'INTERACTIONS LASER AVEC DES NANO-AGREGATS**

**[A1, A3-7, A10, A22]**

*Ces études ont été effectuées en relation avec les travaux expérimentaux du LP3 (J. HERMANN, PH. DELAPORTE, A. PEREIRA, D. GROJO, S. NOEL, A. VATRY, M. SENTIS) et du CRMCN (W. MARINE). Sur le plan numérique, j'encadre actuellement K. GOURIET (doctorante). Ces recherches font l'objet de la collaboration avec le groupe du Prof. Léonid Zhigilei (Université de Virginie, USA), avec l'IVTAN (Moscou, Russie), avec N. BYKOV (St. Petersburg, Russie) et avec N. BULGAKOVA (Novossibirsk, Russie).*

La formation de clusters durant l'ablation laser peut jouer un rôle dans la production de particules de taille nano et microscopique, de poudres ultrafines, de nano composites, et de couches épaisses. Afin de produire des matériaux nanostructurés de nature et de propriétés définies, il est très important de pouvoir prédire et contrôler les paramètres de formation des clusters durant l'ablation laser, tels que les distributions de taille des particules, leur vitesse et leur température au moment de la synthèse. Malgré les nombreuses études expérimentales menées sur les mécanismes de formation des clusters et des gouttelettes durant l'ablation laser<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13</sup> il n'y a pas encore de compréhension claire de différents processus pendant l'évolution de la plume et de leur relations avec les caractéristiques des produits obtenus.<sup>14</sup> La formation d'agrégats par laser est non seulement intéressante comme une nouvelle technique de synthèse, mais ce processus peut également reproduire les particules semblables à celles qui se forment sous d'autres conditions. Par exemple, nous avons montré qu'il y a des similitudes entre des particules formées par ablation laser et les poussières formées dans un réacteur de fusion de type Tokamak (projet ITER).

Nous avons effectué une investigation des processus responsables de la génération des nano agrégats dans l'ablation. Pour cela, des méthodes multi échelles incluant des descriptions atomistiques, mésoscopiques/moléculaires et continues des processus physiques mis en jeu durant l'ablation laser à impulsion courte de divers matériaux ont été développées. Notamment, pour décrire ces différents processus physiques impliqués dans la formation des clusters, avec une résolution appropriée, et pour considérer en même temps les relations entre les différents processus, nous avons développé un modèle combiné des deux méthodes: Dynamique Moléculaire (DM) pour la phase initiale de l'éjection du matériau et Simulation Directe Monte Carlo (SDMC)<sup>15</sup> pour la simulation de l'évolution du panache d'ablation sur une échelle de temps plus longue.<sup>16,17,18,19</sup>

Le développement de ce modèle combiné s'est fait en collaboration avec le group du Prof. Léonid V. Zhigilei (Université de Virginie, USA) et avec mes collègues russes. Au sein du LP3, sur ce sujet j'encadre une doctorante (Karine Gouriet). Deux autres doctorants, qui ont travaillé au LP3 sur les sujets liés à la formation d'agrégats et à l'interaction d'un laser avec des agrégats (Antonio Pereira et David Grojo), ont déjà fini leurs thèses. Encore deux doctorantes (Sylvie Noël et Aude Vetry), ainsi que plusieurs chercheurs du LP3, travaillent actuellement sur la création d'agrégats par laser. J'ai l'opportunité de co-encadrer ces doctorants sur les aspects numériques. Je suis également responsable du projet INTAS axé sur la formation d'agrégats par laser. Dans le cadre de ce projet, j'ai participé à la préparation de trois chapitres d'un ouvrage scientifique sur les agrégats (à paraître en 2008).

Je rappelle ici les principaux résultats obtenus ainsi que les futurs axes de développement de ces recherches.

## **III.-1 Formation de nano agrégats dans un panache créé par laser nanoseconde dans un gaz**

Plusieurs études expérimentales menées depuis une dizaine d'années par mes collègues (notamment, par Wladimir Marine au CRMCN, par Antonio Pereira, Philippe Delaporte et Aude Vetry au LP3) ont clairement démontré la présence de nanoparticules lors des interactions laser en régime nanoseconde avec des cibles métalliques et semi-conductrices en présence d'un gaz ambiant (He, Ar, air). Les résultats de ces études ne sont pas toujours faciles à comprendre et j'ai proposé une

modélisation numérique basée sur une technique capable de simuler les processus mis en jeu lors de la formation de nanoparticules dans ces conditions expérimentales. Plus précisément, nous avons développé un modèle basé sur le couplage suivant: un modèle thermique d'interaction et un modèle microscopique SDMC pour l'expansion d'un panache.

La dynamique du plasma créé par laser a été étudiée en présence de gaz ambiant (Ar). Les résultats numériques montrent une compression du panache par le gaz et qu'un flux de retro-diffusion peut être observé derrière la partie principale du panache. Les profils 2D de la densité des grands agrégats comporte deux parties: la partie frontale et la partie arrière avec un maximum sur la surface de la cible. L'origine de deux paquets d'agrégats observés dans les calculs, peut être attribuée à l'effet du confinement par le gaz. La partie frontale de la distribution est principalement composée des molécules diatomiques.

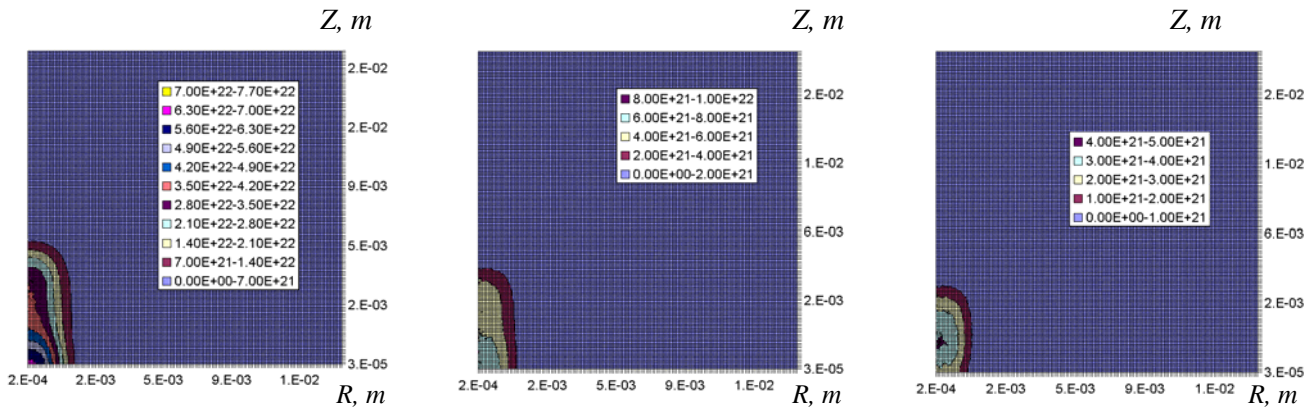
Ce résultat est dû au mélange des espèces du panache avec le gaz (Ar) qui a lieu à l'interface plume-gaz. Les agrégats les plus grands sont plus abondants dans la partie arrière du panache parce que la pression et la température sont moins élevées dans cette partie. Pour la même raison la taille des agrégats varie également par rapport à la direction radiale : les agrégats les plus grands se trouvent à la périphérie du panache [A10].

Les résultats numériques sont en accord avec de nombreuses expériences. En particulier, les résultats obtenus lors de l'étude des particules redéposées sur la cible montrent des distributions en taille des agrégats qui correspondent à celles obtenues dans les simulations.

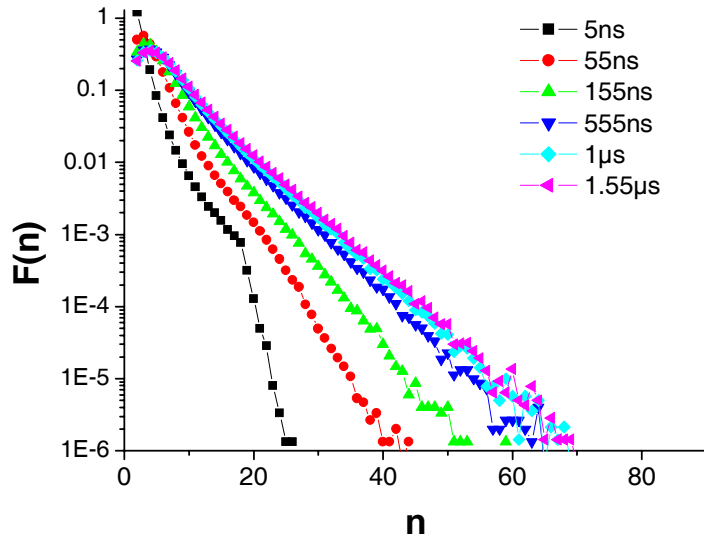
### III.- 2 Formation de nano agrégats par impulsions pico- et femto-secondes sous vide

De même que pour l'étude de l'expansion du plasma, mon travail s'est ensuite porté sur la formation de clusters et de particules lors des interactions brèves et ultra-brèves.

En relation avec le projet ITER, une étude a porté sur la formation d'agrégats de carbone par laser picoseconde. Dans cette étude, nous avons utilisé un modèle similaire à celui utilisé pour le régime nanoseconde, à l'exception des conditions initiales d'expansion du plasma, pour lesquelles nous avons tenu compte de la présence de nano agrégats dans la matière éjectée de la cible. La **figure III-1** montre l'évolution de la densité de trois composant du panache : des atomes, des petits agrégats (entre 2 et 10 atomes) et des agrégats plus grands (plus des 10 atomes).



**Figure III-1.** Distributions spatiales de la densité. Ablation d'une cible de carbone par un laser picoseconde ( $12 \text{ ps}$ ,  $8.6 \text{ J/cm}^2$ ) sous vide. Délai  $t = 1.55 \mu\text{s}$  (a) – atomes (b) – petits clusters (de 2 à 10 tomes), (c) – agrégats plus grands (plus de 10 atomes). La cible est en bas.



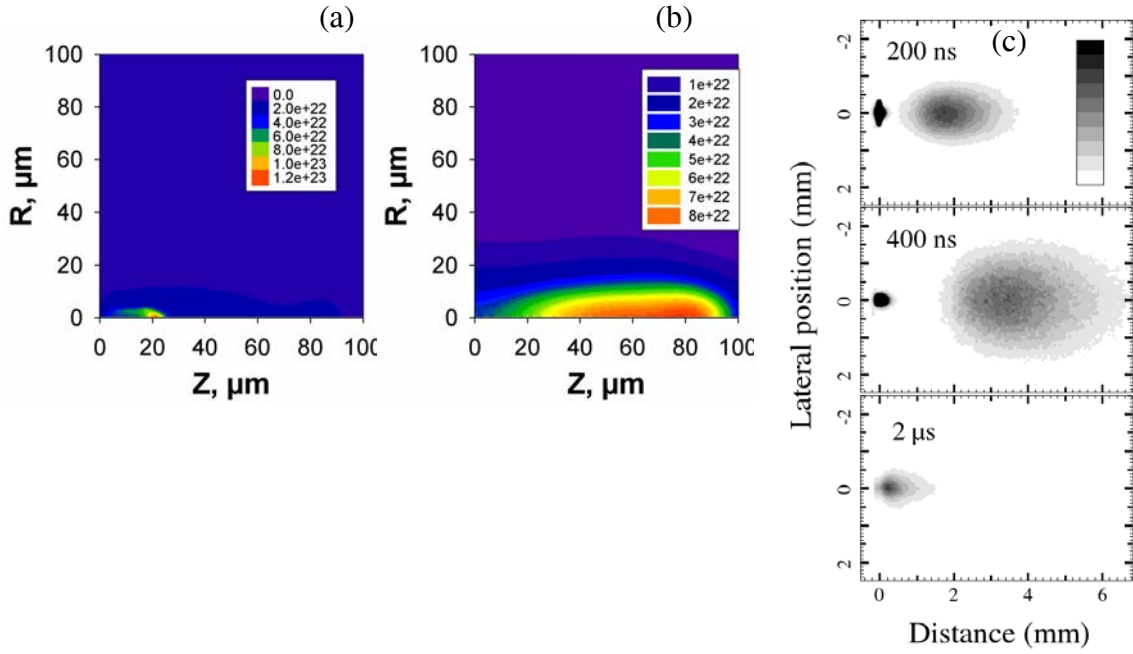
**Figure III-2.** Probabilité de la création d'agrégats en fonction de leur taille ( $n$  est le nombre d'atomes dans un agrégat) à différents délais après l'irradiation laser. Les paramètres de calculs sont les mêmes que sur la Figure III-1.

Les résultats de la simulation (**figure III-2**) montrent que la croissance d'agrégats est efficace jusqu'à  $1\ \mu\text{s}$ , et qu'après les collisions s'arrêtent dans la plume et que la distribution n'évolue pas de manière significative.

En régime d'impulsions ultra-brèves, le résultat expérimental le plus surprenant est que l'ablation d'une cible solide induit à la formation de nanoparticules même sous vide. Ces résultats ont été expérimentalement confirmés par mes collègues (David Grojo, Jörg Hermann, Sylvie Noël, Philippe Delaporte et Aude Vatry). La question que l'on peut donc se poser est la suivante: est-ce que ces agrégats sont directement éjectés de la cible ou bien ils se forment durant l'expansion rapide du panache sous vide ? Le nombre d'études théoriques de ce phénomène pourtant reste très limité, car les deux approches, l'hydrodynamique continue et les modèles basés sur les théories classiques de nucléation et de condensation, deviennent difficilement applicables dans ces conditions d'ablation.

La meilleure solution pour traiter ce problème est d'effectuer une modélisation complètement atomistique en prenant en compte à la fois l'éjection de la matière et l'expansion du panache sous vide. Un modèle combiné DM-SDMC a été développé pour simuler la formation d'un panache d'ablation et son évolution sur une grande échelle de temps. Dans ce modèle, deux méthodes numériques sont utilisées: (i) La méthode de la dynamique moléculaire (DM) pour simuler la désintégration du matériau et l'éjection d'un mélange d'agrégats et de monomères; (ii) La simulation directe Monte Carlo (SDMC) pour calculer l'évolution du panache d'ablation en trois dimensions. Les résultats DM obtenus pour un délai de  $1\ \text{ns}$  après l'impulsion laser sont utilisés comme conditions initiales dans la simulation SDMC. Les probabilités de collision sont calculées et paramétrées pour la DSMC en se basant sur les propriétés du matériau en phase gazeuse [A6-7].

Nous avons développé le modèle DM-SDMC pour un matériau moléculaire et pour la durée d'impulsion de  $15\ \text{ps}$  pour deux raisons : (i) nous pouvons utiliser les résultats MD déjà disponibles et obtenus pour des systèmes moléculaires d'une grande taille (Chapitre I), et (ii) l'application de la méthode DM à l'ablation des cibles métalliques en régime femtoseconde est plus compliquée (couplage électron-phonon, grande conductivité thermique électronique, changement du potentiel d'interaction) et n'est pas encore terminée. Ce travail sera effectué par Karine Gouriet. Pour l'instant, les résultats du modèle peuvent donc donner juste des indications et ne sont pas en mesure d'être comparés directement aux résultats expérimentaux obtenus au LP3 pour les cibles métalliques en utilisant des impulsions femtosecondes.



**Figure III-3.** Distributions des densités (a)-d'agrégats et (b)- de monomères. Les résultats sont obtenus par MD-DSMC pour un solide moléculaire, le délai est 50 ns, la durée d'impulsion de 15 ps, la fluence laser de  $61 \text{ J/m}^2$  et un diamètre de la tache laser de  $10 \text{ μm}$ . La cible se trouve à gauche. (c)-Images d'un panache de Cu enregistrées par une caméra CCD intensifiée pour les délais de 200 ns, 400 ns et 2 μs (durée d'impulsion 100 fs, fluence laser  $4 \text{ J/cm}^2$ ).

Dans des simulations SDMC, le panache d'ablation est modélisé en utilisant un ensemble de  $10^7$  particules. Dans la modélisation des collisions et des réactions, nous avons pris en compte (i) les collisions élastiques, (ii) les collisions inélastiques non réactives, (iii) les réactions d'injection d'un monomère dans un agrégat (condensation), (iv) la coalescence et l'agrégation par collision entre agrégats et (v) l'évaporation des agrégats. Un ensemble de simulations a permis d'examiner l'influence des paramètres expérimentaux sur les changements de la composition du panache et sur les processus d'évaporation et de condensation des agrégats.

Ensuite, la dynamique du panache d'ablation a été examinée. Les distributions des densités de monomères et d'agrégats sont présentées sur la **figure III-3(a) et III-3(b)** qui montre l'expansion d'un panache vis-à-vis de la surface irradiée. Les résultats des simulations, bien qu'ils soient obtenus dans les conditions différentes, sont en accord qualitatif avec les observations expérimentales obtenues par imagerie rapide et par spectroscopie d'émission d'un panache produit par ablation laser femtoseconde. La **figure III-3(c)** montre des images typiques du panache enregistré pour différents délais après l'impulsion laser. On observe deux composantes du panache se caractérisant par des vitesses différentes. En se basant sur les résultats de nos simulations et sur une étude spectroscopique menée au LP3, nous pouvons conclure que la composante "rapide" est principalement constituée d'atomes et de petits agrégats alors que la composante lente contient des agrégats de plus grande taille.

### III-.3 Evolution temporelle d'un nano agrégat

Afin de quantifier de manière réaliste les taux de réaction, nous avons mené une étude très détaillée de l'évolution d'un agrégat subissant des collisions avec un gaz ambiant. Ces simulations sont effectuées par Karine Gouriet lors de ses travaux de thèse. Je vais très brièvement décrire les résultats essentiels déjà obtenus.

Lors de cette étude, nous avons placé un agrégat moléculaire (préchauffé très lentement) dans un gaz composé de molécules de même nature. Nous avons ensuite évalué les processus d'évaporation et de condensation en fonction de la température et de la taille de l'agrégat, ainsi que de la température et de la densité du gaz.

Les résultats montrent que la relative décroissance de la taille du cluster en fonction du temps dépend fortement de sa température initiale. Plus celle-ci est grande, plus le cluster a tendance à s'évaporer. Nous avons ainsi déterminé la température à laquelle le phénomène d'évaporation est prédominant. Ensuite, l'influence de la température  $T_G$  du gaz ambiant sur l'évaporation d'un nano agrégat a été étudiée. Les résultats montrent que plus le gaz est chaud, plus l'évaporation est rapide.

La théorie classique de la nucléation (CNT) et la théorie Rice-Ramsperger-Kassel (RRK) ont été utilisées pour expliquer les résultats obtenus. La CNT décrit le rôle du gaz, mais nous avons constaté une différence importante entre les résultats de nos simulations et les valeurs de taux d'évaporation prédits par la CNT. Par contre, les résultats obtenus sont en accord avec la théorie RRK.

Plus de détails et de résultats sur cette étude effectuée dans les conditions proches de celles d'un panache d'ablation seront présentés dans la thèse de Karine Gouriet en 2008.

### **III.-4 Interaction laser avec des nano-agrégats**

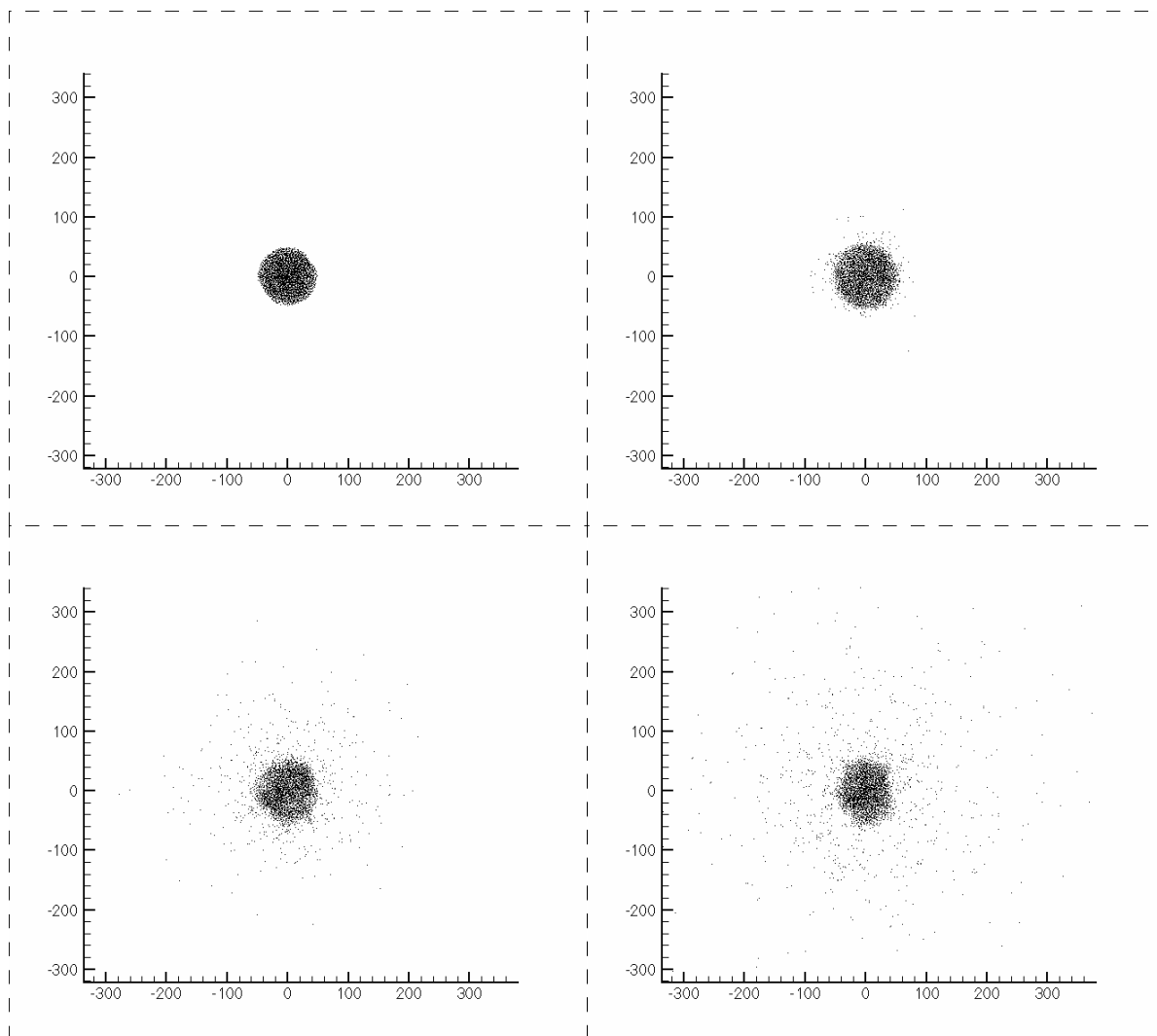
En utilisant la méthode de dynamique moléculaire, nous avons étudié l'interaction d'une impulsion courte avec des agrégats.

#### *Etude de l'interaction laser avec des agrégats moléculaires*

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au processus de la décomposition d'agréats par laser. Nous avons utilisé le modèle des atomes-unis («breathing spheres», ou sphères respirantes pour agrégat moléculaire). L'un des objectifs était de déterminer la variation de la fluence seuil de fragmentation laser en fonction des tailles d'agréats. Les résultats mettent en évidence l'importance relative des processus photothermiques et photomécaniques en fonction des paramètres laser pour les agrégats de rayon variant entre 100 et 500 nm.

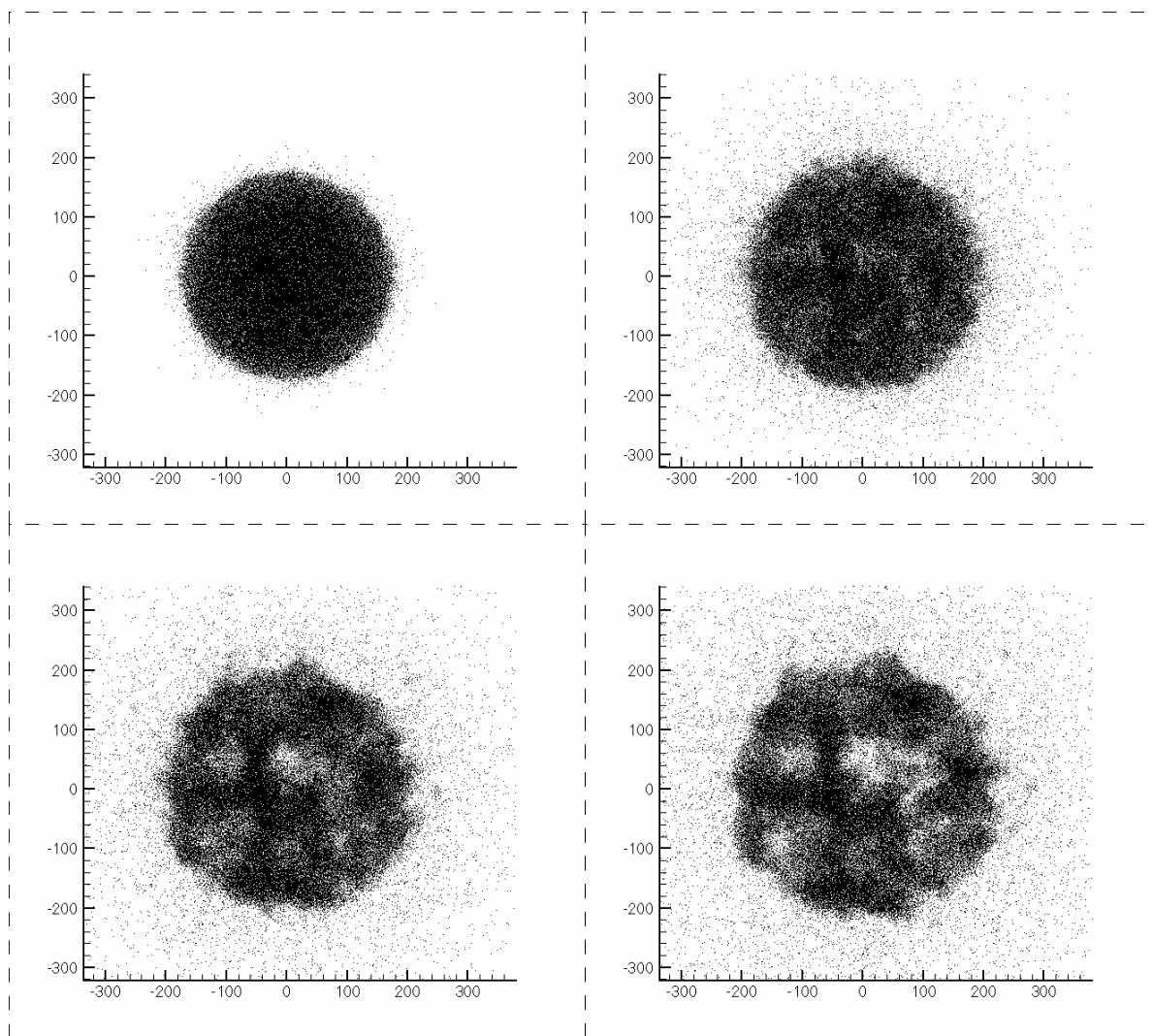
Les résultats obtenus (**figures III-4 et III-5**) montrent que si l'énergie absorbée reste la même, le processus d'ablation est différent pour les petits et grands agrégats. Ainsi, pour un petit agrégat, on peut observer l'évaporation partielle de la surface de l'agréat suivi par une stabilisation de sa taille. Par contre, si la taille initiale de l'agréat est plus élevée, on peut voir sa fragmentation. Cet effet est lié à la formation de contraintes mécaniques qui induisent la formation d'ondes de choc et de détente. Lorsque l'énergie absorbée est suffisamment importante, les petits agrégats sont atomisés, tandis que les grands agrégats sont décomposés en agrégats plus petits.

Notons ici que les effets mécaniques jouent le rôle principal quand la durée de l'impulsion laser est suffisamment courte pour que l'interaction soit en régime d'un confinement mécanique. Pour des durées d'impulsions plus importantes ( $\geq 50$  ps pour ce matériau) l'interaction se passe en régime de confinement thermique et les effets thermiques (fusion et évaporation) deviennent prédominants.



**Figure III-4.** Interaction laser avec un nano agrégat. Les résultats sont calculés pour quatre délais après l'impulsion laser (10, 20, 40, 60 ps). Le rayon d'agrégat est  $R=50 \text{ \AA}$ , l'énergie absorbée est  $e=0.6 \text{ eV/mol}$  et la durée d'impulsion est 15 ps.





**Figure III-5.** Interaction laser avec un nano agrégat. Les résultats sont présentés pour quatre délais après l'impulsion laser (10, 20, 40, 60 ps). Le rayon d'agrégat est 150 Å, l'énergie absorbée est  $e=0.6$  eV/mol et la durée d'impulsion est 15 ps.

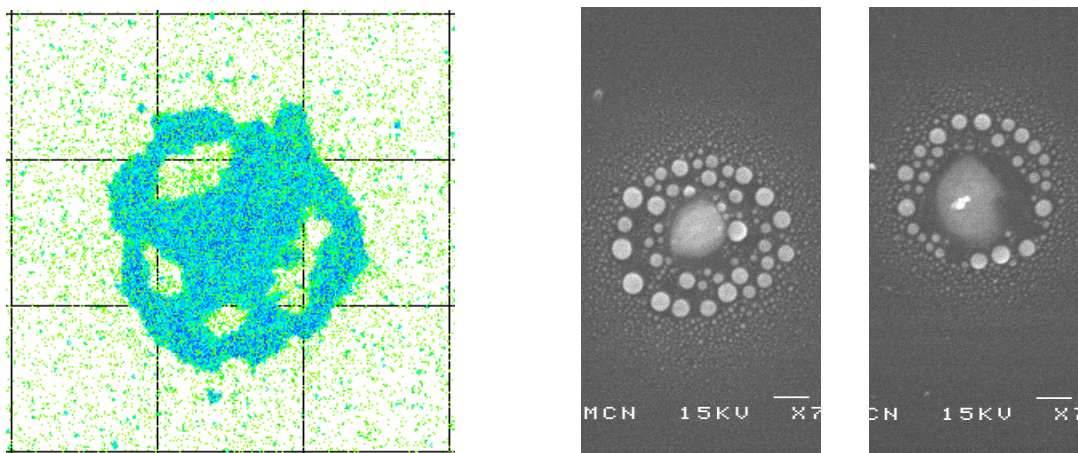
#### *Etude de l'interaction laser avec des agrégats métalliques*

*(Collaboration avec le groupe du Prof. Leonid Zhigilei, Virginia, USA. Travaux de thèse de David Grojo, LP3 CNRS)*

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'ablation d'un agrégat métallique (Au) déposé sur une surface de silicium (**figure III-6a**). Un modèle thermodynamique a été utilisé pour étudier ce problème en considérant une bille d'or. Des observations intéressantes avaient été réalisées suite à des expériences d'irradiation par un laser ArF (193 nm, 15 ns) d'une particule d'or déposée sur du silicium (**figure III-6b**). Les travaux expérimentaux, effectués dans le cadre de la thèse de David Grojo (LP3), ont donc été interprétés grâce à une étude numérique menée en collaboration avec l'Université de Virginia. Les objectifs de cette étude sont d'une part de comprendre les changements induits dans l'agrégat d'or par l'excitation laser nanoseconde, et d'autre part de trouver des explications possibles aux résultats expérimentaux (soit évaporation d'agrégats, soit sa décomposition en structure composée d'un grand noyau et d'un anneau d'agrégats plus petits).

*Les principales conclusions que nous avons pu tirer de cette étude sont les suivantes :*

- Si l'on considère un agrégat et que l'on utilise la méthode de dynamique moléculaire, nous n'avons pas observé de désintégration de l'agrégat. Seule une petite fraction de l'agrégat s'évapore durant la simulation (<1ns pour MD). Quelques gouttelettes ont pu être redéposées sur le substrat après l'explosion des phases. Néanmoins, nous pouvons exclure l'hypothèse que l'explosion des phases puisse être une raison directe de la formation de la structure observée dans les expériences.
- En considérant une particule et en utilisant un modèle thermodynamique, on observe une évaporation complète de la particule s'évapore complètement pour des fluences supérieures à 2 J/cm<sup>2</sup>. La température de la particule est toujours inférieure à la température critique, et donc l'explosion de phase n'a probablement pas lieu. Cette température n'est pas uniforme et peut mener à une variation significative de la pression de la vapeur à la surface de la particule (100 bars) qui peut la déformer.



**Figure III-6:** a- vue de dessus d'un agrégat d'or 400 ps après l'irradiation laser (simulation, laser picoseconde). b- Observation MEB d'une particule d'or sur silicium après irradiation laser.

### CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3

Ce chapitre a présenté les résultats des études axées sur la compréhension des mécanismes de formation de nano particules lors des interactions laser matière et sur l'interaction laser agrégats. Les simulations numériques ont considérablement aidé à comprendre ces phénomènes. Les approches combinées basées sur les techniques atomistiques sont actuellement le moyen de modéliser de manière consistante ces processus. Cette technique permet de minimiser le nombre d'hypothèses et de simuler l'évolution de la cible, des agrégats et du gaz en tenant compte des effets thermiques et mécaniques, de nombreuses réactions, de formation de surfaces libres, d'évaporation et de condensation.

Une étude plus détaillée de probabilités des réactions pour les agrégats qui se trouvent dans un gaz (panache d'ablation) est en cours au LP3 est fait l'objet de thèse de Karine Gouriet (à soutenir en décembre 2008).

Le problème principal concerne la taille du système accessible par dynamique moléculaire, qui reste encore limitée par le temps de calculs, même quand on utilise les approches d'atomes unis. Ce problème fera l'objet d'autres études à venir.

- [1] I. Movtchan, R. W. Dreyfus, W. Marine, M. Sentis, M. Autric and G. LeLay, *Thin Solid Films* 255 (1995) 286
- [2] Y. Yamada T. Orii, I. Umez, S. Takeyama, and Y. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 35, (1996) 1361.
- [3] T. Makimura, Y. Kunii, and K. Murakami, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 35 (1996) 4780.
- [4] I. A. Movtchan, W. Marine, R. W. Dreyfus, H. C. Le, M. Sentis and M. Autric, *Appl. Surf. Sci.* 96-98, (1996) 251.
- [5] D. B. Geohegan, *Appl. Phys. Lett.* 72, (1998) 2987.
- [6] D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, G. Dusher, and S. J. Pennycook, *Appl. Phys. Lett.* 73, (1998) 371.
- [7] L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentis, W. Marine, *J. Lum.* 80 (1999) 217.
- [8] T. Makimura, T. Mizuta, and K. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1401.
- [9] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio *J. Appl. Phys.* 87, (2000) 3829.
- [10] W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk, M. Sentis, *Appl. Surf. Sci.* 154-155, (2000) 345.
- [11] I. Ozerov, D. Nelson, A. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, *Appl. Surf. Sci.* 212-213, (2003) 349.
- [12] Y. Nakata, J. Muramoto, T. Okada, M. Maeda, *J. Appl. Phys.* 91 (2002), 1640.
- [13] A. V. Rode, R. G. Elliman, E. G. Gamaly, A. I. Veinger, A. G. Christy, S. T. Hyde and B. Luther-Davies, *Appl. Surf. Sci.* 197-198, (2002), 644.
- [14] Y. B. Zeldovich, Yu. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Academic Press, London, 1966.
- [15] G. A. Bird, *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, Clarendon, Oxford, 1994.
- [16] S. D. Piersall and J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 971.
- [17] H. Hettema, J. S. McFeaters, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 2816.
- [18] J. Zhong, S. F. Gimelshein, M. Zeifman, D. Levin, *AIAA* 2004-0166 (2004).
- [19] H. Mizuseki, Y. Jin, Y. Kawazoe, L. T. Wille, *Appl. Phys. A*, (2001) 731.

## **4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

Les systèmes lasers à impulsions brèves et ultra brèves trouvent de plus en plus d'applications dans divers domaines de l'optique, de la photonique, de la microélectronique, et de la médecine (notamment, l'ophtalmologie et la proton thérapie). Les objets nanoscopiques ont également trouvé leur place dans de nombreux domaines (catalyse, capteurs à gaz, écrans, quantum dots, nano fibres, nano structuration, biomédicale). Pour avancer dans ces domaines, il est important de continuer à développer de nouvelles techniques de synthèse de ces objets et des procédés permettant un contrôle de la taille qui serait le plus précis possible. L'utilisation des impulsions laser brèves ouvre de nombreuses possibilités pour de telles applications. Des avancées efficaces dans ces applications s'appuieront forcément sur des études théoriques et numériques. Les différentes recherches auxquelles j'ai participé depuis dix ans ou que j'ai dirigé sont liées à ces thématiques. Ces travaux nous ont permis d'étudier les interactions laser avec divers matériaux aussi bien au niveau moléculaire que macroscopique. Les résultats obtenus vont servir à une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui jouent un rôle durant les interactions, ainsi qu'au développement de nouvelles applications de ces lasers. L'importance des études menées se trouve également dans l'intérêt que les chercheurs du domaine expérimental portent aux résultats numériques que nous avons obtenus.

Ces recherches ont été menées avec l'aide de nombreux étudiants, stagiaires de DEA, doctorants et post-docs. Ils ont non seulement participé au développement des modèles, mais ont souvent également apporté des idées nouvelles pour traiter les problèmes rencontrés ou interpréter les résultats obtenus. J'étais ravie de leur avoir transmis une partie de mon expérience et de mes connaissances. J'espère que mes futures thématiques me permettront d'attirer encore plus de jeunes chercheurs et de leur donner le goût pour la modélisation et l'utilisation de cet outil très puissant pour la compréhension de nouveaux phénomènes physiques et pour le développement des nouvelles applications et technologies.

L'ensemble de mes activités va être poursuivi et étendu à d'autres matériaux, milieux de confinement et échelles de temps. En effet jusqu'à présent mes travaux de recherche se sont principalement portés sur l'étude des processus d'ablation laser et de formation d'agrégats dans des cas spécifiques (matrices moléculaires et métaux). Ils seront élargis à des matériaux diélectriques (verre, silicium, silice UV) et organiques.

Au-delà de l'accroissement de nos connaissances ce besoin d'étendre nos travaux à d'autres matériaux se justifie par le développement de deux programmes d'envergure sur l'interaction laser avec les diélectriques en régime femtoseconde : ANR FESTIC (*FEmtoSecond laser Trimming of optical Interference Coatings*) et NANOMORPHING (« *Towards dielectric material nano-morphing with ultra-fast lasers* »). Dans le cadre de ces programmes, je vais diriger les travaux liés à la modélisation et encadrer des étudiants et post-docs. Parallèlement, deux autres projets de collaboration internationale (INTAS et ITER) sont également centrés sur la modélisation de formation d'agrégats.

Sur le plan fondamental, le modèle d'absorption d'énergie sera modifié pour mieux décrire les processus mis en jeu lors des interactions femtosecondes avec des cibles métalliques, semi-conductrices et diélectriques. Les modèles développés pour l'expansion d'un panache plasma seront améliorés en introduisant un environnement réactif tel que l'oxygène et/ou l'azote et en prenant en

compte les phénomènes radiatifs dans le plasma. Ces deux améliorations sont très importantes pour notre projet d'analyse LIBS – auto calibrée. Les modèles seront également améliorés pour pouvoir simuler l'expansion du plasma sur des durées plus longues (limitation à quelques  $\mu$ s aujourd'hui). Cette augmentation de l'échelle du temps et également d'espace sera facilitée par l'arrivée au LP3 d'un cluster LINUX acquis dans le cadre d'un projet labellisé Pôle de Compétitivité "*Systèmes Communicants Sécurisés*" réalisé avec la PME InSilicio. Un effort sera également entrepris pour mieux corréler les résultats issus des travaux de modélisation numérique avec les résultats expérimentaux. Il est à noter que cet objectif a déjà fait l'objet de deux journées organisées en mars 2007 par le laboratoire dans le cadre du réseau Technologies Femtosecondes de la MRCT. Au niveau du laboratoire un effort important sera également fait pour réaliser des expériences permettant d'affiner notre analyse des mécanismes fondamentaux de l'ablation laser.

# **ANNEXE I : ORGANISATION DE 2<sup>EMES</sup> JOURNEES THEMATIQUES :** **« MODELISATION ET PROCEDES LASER ULTRA BREFS »**

Formation Permanente CNRS / Réseau Femto  
27-28 Mars 2007

## **I Contexte:**

Les premières journées sur la modélisation et procédés laser ultra brefs ont été organisés par le Laboratoire TSI UMR CNRS 5516 le 21-22 mars 2005 à Saint Etienne sur le Pôle Optique Rhône-Alpes. Ces journées avait pour objectif de faire le point sur les méthodes de modélisation des interactions laser-matière en flux intermédiaire (typiquement de quelques TW/cm<sup>2</sup>). Cette rencontre a permis un échange sur les outils de simulation utilisés dans les différents laboratoires participants mais aussi sur les possibilités d'interprétation des résultats expérimentaux disponibles. Les participants provenaient de plusieurs laboratoires français travaillant dans le domaine des interactions laser et de la modélisation, tels que LSI de Palaiseau, LP3 de Marseille, CELIA de Bordeaux, CEA/LTSI, IRENA de Nantes.

## **II Les objectifs**

L'objectif principal de ces journées est le suivant : une meilleure compréhension des nombreux phénomènes physiques mis en jeux lors de l'interactions laser - matière en régime d'impulsion ultra brève pour des densités d'énergie proche du seuil d'ablation. Pour atteindre cet objectif il est proposé de :

- présenter un avancement des travaux sur la modélisation,
- échanger des idées et des informations pour améliorer ces modèles,
- proposer et définir des expériences pour valider les modèles,
- faire un état d'avancement dans le développement national des applications et des procédés ultrarapides tels que le traitement de surface, le micro/nano-usinage, la micro/nano structuration, la synthèse de nano-agrégats, le dépôt de couches minces, etc...

Grâce au succès de la première action, une prolongation de ces journées a été très souhaitée par les personnes y ayant participées. Les échanges continus entre les théoriciens et les expérimentateurs peuvent permettre de résoudre à la fois les grandes questions théoriques et d'affronter les besoins applicatifs. Les approches et les modèles existants pourront être comparés avec pour buts de trouver les méthodes les plus efficaces et d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes d'ablation ultrarapides.

## **III Déroulement des Journées /Programme**

Cette rencontre a eu lieu à Carry le Rouet. Le programme scientifique a été divisé en deux parties :

- Le 1er jour –les présentations axées sur la modélisation et le premier atelier – débat sur les aspects modélisation, chaque participant ou un représentant de chaque groupe participant a dû préparer une seule et unique diapositive PowerPoint soulignant *les hypothèses restrictives de son approche et les questions* qu'il aimerait que le groupe de travail l'aide à résoudre.
- Le 2em jour – les présentations axées sur les résultats expérimentaux et le second atelier – débat.

Le nombre de participants de ces 2emes journées a presque doublé par rapport aux premiers (57 comparé à 29). Les participants provenaient de plusieurs laboratoires français (tels que le LSI de Palaiseau, le LP3 de Marseille, le CELIA de Bordeaux, le CEA/LTSI, et autres), mais aussi de nombreux laboratoires étrangers (Allemagne, Russie, Canada, Etats-Unis).

## ANNEXE II : LISTE DES PRINCIPALES PUBLICATIONS

### PUBLICATIONS DANS DES REVUES AVEC COMITE DE LECTURE

A0. J. Hermann, S. Noël, T. E. Itina, E. Axente, M. E. Povarnitsyn, Correlation between ablation efficiency and nanoparticle generation during the short-pulse laser ablation of metals, *Laser Physics*, **18**(4), 1-6 (2008)

A1. T. E. Itina, Decomposition of rapidly expanding liquid: molecular dynamics study, *Chem. Phys. Lett.*, **452**, 129-132 (2008).

A2 O. Uteza, P. Delaporte, T. Itina, M. Sentis, Laser damage threshold of sapphire and titanium doped sapphire in ns, ps and fs regime, *Appl. Surf. Sci.*, **254/4**, 799-803 (2007).

A3 M. E. Povarnitsyn, T.E. Itina, M. Sentis, K. V. Khishenko, P. R. Levashov, Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals, *Phys. Rev. B*, **75**, 235414 (2007).

A4 J. Hermann, S. Noel, T. E. Itina, L. Zhigilei, Nanoparticle generation in plasmas produced by ultra-short laser pulses, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (15), p.6310-6315 (2007).

A5 M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, K. V. Khishenko, P. R. Levashov, Multi-material Two-temperature Model for Simulation of Ultra-short Laser Ablation, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (15), p.6343-6346 (2007).

A6 T. E. Itina, K. Gouriet, L. V. Zhigilei, S. Noël, J. Hermann, and M. Sentis, Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short pulse laser ablation, *Appl. Surf. Science*, **253**, 7656-7661 (2007).

A7 T. E. Itina and L. V. Zhigilei, Generation of nanoparticles by laser ablation: Combined MD-DSMC computational study, *J. Phys.: Conference Series* **59**, 44-49, (2007).

A8 J. Hermann, M. Benfarah, S. Bruneau, E. Axente, G. Coustillier, T. Itina, J.-F. Guillemoles, and P. Alloncle, Comparative investigation of solar cell thin film processing using nanosecond and femtosecond lasers, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 453-460 (2006).

A9 J. Hermann, M. Benfarah, G. Coustillier, E. Axente, J.-F. Guillemoles, M. Sentis, P. Alloncle, and T. Itina, Selective ablation of thin films with short and ultrashort laser pulses, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4814-4818 (2006).

A10. T. E. Itina, M. Sentis, W. Marine, Synthesis of nanoclusters by nanosecond laser ablation: Direct Simulation Monte Carlo Modelling, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4433-4438 (2006).

A11. T. E. Itina, M. Mamatkulov, M. Sentis, Non-linear fluence dependencies in femtosecond laser ablation of metals and dielectric materials, *Optical Engineering*, (invitation of the Editor) **44**(5), 051109, (2005).

A12. T. E. Itina, F. Vidal, Ph. Delaporte, M. Sentis, Numerical study of ultrashort laser ablation of metals and of laser plume dynamics, *Appl. Phys. A*, **79**, 1089-1092 (2004).

- A13. B. J. Garrison, T. E. Itina, L. V. Zhigilei, Limit of overheating and the threshold behavior in laser ablation, *Phys. Rev. E* , **68**, 041501-1 to 041501-4 (2003).
- A14. T. E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte, and M. Sentis, Modeling of metal ablation induced by ultrashort laser pulses, *Thin Solid Films*, **453-454**, 513-517 (2004).
- A15. T. E. Itina, J. Hermann, P. Delaporte and M. Sentis, Laser-generated plasma plume expansion: combined continuous-microscopic modeling, *Phys. Rev. E*, **66**, 066406 (2002).
- A16. T. E. Itina, J. Hermann, P. Delaporte and M. Sentis, Combined continuous-microscopic modeling of laser plume expansion, *Appl. Surf. Sci.*, **208-209**, 27-32 (2003).
- A17. B. J. Garrison, A. Delcorte, L. V. Zhigilei, T. E. Itina, K. D. Krantzman, Y. G. Yingling, C. M. McQuaw, E. J. Smiley and N. Winograd, Big Molecule Ejection - SIMS vs. MALDI, *Appl. Surf. Sci.*, **203-204**, 69-71 (2003).
- A18. L. V. Zhigilei, Y. G. Yingling, T. E. Itina, T. A. Schoolcraft and B. J. Garrison, MD Simulations of MALDesorption - Connections to Experiment, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, Franz Hillenkamp special issue, **226**, 85-106 (2003).
- A19. T. E. Itina, L. V. Zhigilei, B. J. Garrison, Microscopic mechanisms of matrix assisted laser desorption of analyte molecules: insights from molecular dynamics simulation, *J. Phys. Chem.B* , **106**, 303-310 (2002).
- A20. T. E. Itina, L. V. Zhigilei, B. J. Garrison, Matrix assisted pulsed laser evaporation of polymeric materials: molecular dynamics simulation, *Nuclear Instr. & Methods in Phys. Res. B* , Beam Interaction with Materials and Atoms, **180**, 238-244 (2001).
- A21. T. E. Itina, Stoichiometry distribution of thin films deposited by laser ablation: Monte Carlo simulation, *Nuclear Instr. & Methods in Phys. Res. B, Beam Interaction with Materials and Atoms* , **180** (2001).
- A22. T. E. Itina, Influence of the particle adsorption probability on the stoichiometry of thin films grown by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.*, **89**, 740 (2001).
- A23. T. E. Itina, L. Patrone, W. Marine, M. Autric, Numerical analysis of TOF measurements in Pulsed Laser Ablation, *Appl. Phys. A* , **69**, s59-s65 (1999).
- A24. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, Mathematical modelling of pulsed laser ablated flows, *Appl. Surf. Sci.*, **154-155**, 60 (2000).
- A25. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, Nonstationary effects in pulsed laser ablation, *J. Appl. Phys.*, **85**(11), 7905 (1999).
- A26. T. E. Itina, Comments on "Monte Carlo simulation of the laser-induced plasma plume expansion under vacuum: Comparison with experiments", *J. Appl. Phys.*, **86**(8), 4709 (1999).
- A27. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, The effects of nonequilibrium chemical reactions during pulsed laser ablation in vacuum and into diluted ambient gas: Monte Carlo simulation. *Journal of Thermophysics and Aeromechanics*, **5**(3), 393 (1998).
- A28. T. E. Itina, A. A. Katassonov, W. Marine, M. Autric, Numerical study of the role of a background gas and system geometry in pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.*, **83**(11), 6050 (1998).



A29. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, Monte Carlo simulation of the effects of elastic collisions and chemical reactions on the angular distributions of the laser ablated particles, *Appl. Surf. Sci.*, **127**, p.171-176 (1998).

A30. T. E. Itina, V. N. Tokarev, W. Marine, M. Autric, Monte Carlo simulation study of the effects of nonequilibrium chemical reactions during pulsed laser ablation, *J. Chem. Phys.*, **106** (21), 8905 (1997).

A31. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, Monte Carlo simulation of pulsed laser ablation into an ambient gas, *Comp. Mater. Sci.*, **10**, (1-4), pp 144-147. (1998).

A32. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, Monte Carlo simulation of pulsed laser ablation from two-component target into diluted ambient gas, *J. Appl. Phys.*, **82**(7), 3536 (1997).

---

## CHAPITRES DE LIVRES

---

1. Microscopic mechanisms of matrix assisted laser desorption of analyte molecules: Insights from molecular dynamics simulation *T. E. Itina, L. V. Zhigilei, B. J. Garrison*, chapitre (à paraître, Académie de Sciences de Sibérie, Russie).

2. Direct Simulation Monte Carlo study of cluster formation processes during laser plume expansion in vacuum and in the presence of a background gas *T. E. Itina, K. Gouriet, L. V. Zhigilei*, chapitre, (à paraître, Académie de Sciences de Sibérie, Russie).

3. Hydrodynamic modeling of short-pulsed laser ablation of metal targets, *M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, K. Khishenko, P. Levashov*, chapitre, (à paraître, Académie de Sciences de Sibérie, Russie).

4. Modélisation des plasmas produits par interaction laser matière, *T. E. Itina*, Plasmas Froids, chapitre, (soumis au RPF, France), 2007.

---

## CONFERENCES INTERNATIONALES et COLLOQUES AVEC COMITE DE LECTURE

---

C0. Nicolas Sanner, Benoît Bussière, Philippe C. Delaporte, Tatiana Itina, Alexis Leray, Marc Sentis, Olivier P. Utéza, Influence of the beam-focus size on femtosecond laser-induced damage threshold in fused silica, Photonics West, CA, USA, 22.01.2008, présentation orale.

CI1. J. Hermann, S. Noël, E. Axente, T. Itina, Characterization of ablation plumes produced by the interaction of short laser pulses with materials, Cola 2007, 24-27 September Tenerife, Spain, présentation orale (2007).

CI2. C. Grisolia, A. Semerok, J.M. Weulersse, P. Mauchien, P. Y. Thro, S. Fomichev, J. Hermann, M. Sentis, T. Itina, S. Rosanvallon, Characterisation of ITER deposited layers by LIBS: current status and remaining open issues, EMSLIBS 2007, Septembre, Paris, poster (2007).

CI3. Povarnitsyn M.E., Itina T.E., Levashov P.R., Khishchenko K.V. Phase transitions and metastable states in ultrashort laser - metal interaction. 15th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter, 24-29 June, Kohala Coast, Hawaii, USA.

CI4. J. Hermann, S. Noël, T. Itina, Conference on Laser Optics, St Petersburg, Russia, présentation orale (juin 2007).

C15 T. E. Itina, M. E. Povarnitsyn, K. Gouriet, S. Noël, J. Hermann Mechanisms of small particle production by short laser pulses, Photonics West, San Jose, CA, 20-25 janvier 2007, présentation orale.

CI6. O. Uteza, P. Delaporte, T. Itina, M. Sentis, Laser damage threshold of sapphire and titanium doped sapphire in ns, ps and fs regime, EMRS-2007 Spring Meeting, Symposium P, mai-2 juin 2006, Strasbourg, France, poster (2007).

CI7. F. Canova, J.P. Chambaret, G. Mourou M. Sentis O. Uteza P. Delaporte T. Itina – Complete characterization of damage threshold in titanium doped sapphire crystals with nanosecond, picosecond and femtosecond laser pulses, International Conference on Ultrahigh Intensity Lasers ICUIL 2006, 25-29 septembre 2006, Cassis, France.

CI8. J. Hermann, S. Noël, T. E. Itina, L. Zhigilei, Nanoparticle generation in plasmas produced by ultra-short laser pulses, 5th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA) 3-7 september 2006, Charlottesville, Virginia, USA, conférence **invitée**.

CI9. T. E. Itina, K. Gouriet, L. V. Zhigilei, Numerical study of cluster ejection and in-plume condensation/evaporation processes in laser ablation 5th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA) 3-7 september 2006, Charlottesville, Virginia, USA, conférence orale.

CI10. M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, K. V. Khishenko, P. R. Levashov, Multi-material Two-temperature Model for Simulation of Ultra-short Laser Ablation, 5th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications (ICPEPA) 3-7 septembre 2006, Charlottesville, Virginia, USA, conférence orale.

CI11. J. Hermann, S. Noel, T. Itina, L. Zhigilei, Nanoparticle generation in plasmas produced by ultra-short laser pulses, ROMOPTO, Roumanie, Septembre 2006, conférence **invitée**.

CI12. T. E. Itina, K. Gouriet, L. V. Zhigilei, S. Noel, J. Hermann, and M. Sentis, Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short pulse laser ablation, EMRS-2006 Spring Meeting, Symposium H, 29 mai-2 juin 2006, Nice, France, présentation orale.

CI13. T. E. Itina, M. Sentis, L.V. Zhigilei, Computational study of the synthesis of nanoclusters by pulsed laser ablation, NATO ASI School "Photon Based Nanoscience and Technology", Orford, Canada, september (2005), poster.

CI14. T. E. Itina, L.V. Zhigilei, Generation of nanoparticles by laser ablation: Combined MD-DSMC computational study, International Conference on Laser Ablation, COLA'05, Banff, Canada, september (2005), poster.

CI15. F. Canova, J. Chambaret, G. Mourou, M. Sentis, O. Uteza, P. Delaporte, T. E. Itina, J. Natoli, M. Commandré, C. Amra, Complete characterization of damage threshold in titanium doped sapphire crystals with nanosecond, picosecond and femtosecond laser pulses, Boulder Damage Symposium XXXVII, 19-21 septembre 2005, poster.

- CI16. P. Spiga, J. Hermann, T. E. Itina, D. Grojo, D. Neamtu, D. Pailharey and W. Marine, Investigation of nanoparticle formation in a plasma produced by femtosecond laser ablation of gold, ICPDP17 , june 2005, Orlean, France, présentation orale.
- CI17. T. E. Itina, M. Sentis, W. Marine, Synthesis of nanoclusters by nanosecond laser ablation: Direct Simulation Monte Carlo Modelling, E-MRS 2005 , 31 mai -juin 4, 2005, Strasbourg, France, poster.
- CI18. T. E. Itina, M. Sentis, Aspects and recent development of numerical modeling of laser ablation and laser plume expansion, High-Power Laser Ablation V , SPIE International Conference, Taos, New Mexico, USA, 25-30 avril, 2004, présentation orale (travel award from SPIE).
- CI19. T. E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte, and M. Sentis, Short pulse laser interaction with metals, Mathematical Models and Modeling in Laser-Plasma Processes , LPM3, Moscow, janvier 28-fev 1, 2004 , présentation orale.
- CI20. J. Hermann, T. E. Itina, S. Bruneau, and D. Grojo, Fundamental mechanisms of femtosecond laser ablation of metals: experimental results and numerical analysis, Conference on Laser Ablation, COLA 03 , Hersonissos, Crete, Grece, octobre 5-10, 2003, présentation orale.
- CI21. T. E. Itina, Ph. Delaporte, M. Sentis, F. Vidal, V. Tikhonchuk, Numerical study of ultra-short laser ablation of metals and of laser plume dynamics, COLA 03, Hersonissos, Crete, Grece, octobre 5-10, 2003, poster.
- CI22. T. E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte, M. Sentis, Modeling of metal ablation induced by femtosecond laser pulses, E-MRS 2003 , Strasbourg, juin 10-13, 2003, présentation orale.
- CI23. S. Bruneau, J. Hermann, T. E. Itina, M. Sentis, A. Semerok, G. Dimitru, V. Romano, H. P. Weber, W. Marine, Femtosecond laser micro-machining of materials, International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'02 , Adelboden, Switzerland, septembre 15-20, 2002, poster.
- CI24. M. Sentis, Ph. Delaporte, J. Hermann, T. E. Itina, W. Marine, O. Uteza, UV laser ablation applied to surface cleaning and thin film removal, International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'02 , Adelboden, Switzerland, septembre 15-20, 2002 présentation orale.
- CI25. T. E. Itina, B. J. Garrison, L. V. Zhigilei, Molecular dynamics simulation of matrix assisted laser ablation of analyte molecules in MALDI and MAPLE, International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'02 , Adelboden, Switzerland, septembre 15-20, 2002 présentation orale.
- CI26. T. E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte, and M. Sentis, Combined continuous-microscopic study of the expansion dynamics of laser plasma, IQEC / LAT 2002 , Moscou, Russie, juin 2002, présentation orale.
- CI27. T. E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte, and M. Sentis, Combined continuous-microscopic modeling of laser plume expansion, E-MRS'2002 , Strasbourg, France, juin 2002, présentation orale.
- CI28. T. E. Itina, L. V. Zhigilei, B. J. Garrison, Matrix assisted pulsed laser evaporation of polymeric materials: molecular dynamic simulation, 5th International Conference on Computer Simulation of Radiation Effects in Solids, COSIRES, The Pennsylvania State University, USA, juillet 24-28 (2000), poster.

- CI29. T. E. Itina, Stoichiometry distribution of thin films deposited by laser ablation: Monte Carlo simulation, 5th International Conference on Computer Simulation of Radiation Effects in Solids, COSIRES , The Pennsylvania State University, USA, juillet 24-28, (2000), présentation orale.
- CI30. T. E. Itina, L. Patrone, W. Marine, M. Autric, Numerical analysis of TOF measurements in pulsed laser ablation, The 5th International Conference on Laser Ablation COLA'99 , Gottingen, Germany, juillet , 1999, présentation **invitée**.
- CI31. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, Mathematical modeling of pulsed laser ablated flows, International Conference on Advanced Materials E-MRS'99 , Strasbourg, France, juin 1999, poster.
- CI32. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, Numerical modeling of non-steady laser-plume expansion in pulsed laser deposition, The 14th Meeting on Mathematical Modeling of Material Processing With Lasers, M4PL14 , Igls/Innsbruck, 20-22 janvier 1999, présentation orale.
- CI33. T. E. Itina, A. A Katassonov, A.N. Rouminsky, W. Marine, M. Autric - Numerical study of pulsed laser sputtering into dilute background gas, 21st International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Marseilles 26-31 juillet 1998, Book of abstracts, Vol.1, p. 175 , présentation orale.
- CI34. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, The role of the transition to free molecular flight in pulsed laser ablation, 21st International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, RGD 21 Marseilles, France, juillet 26-31 1998, Book of abstracts, poster.
- CI35. T. E. Itina, A. A Katassonov, A.N. Rouminsky - The application of local estimators to the simulation of the transport of laser-ablated atoms in a dilute gas, 21st International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, RGD21 Marseilles, 26-31 juillet 1998, Book of abstracts, Vol.2, p. 200, poster.
- CI36. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, Monte Carlo simulation of the effects of elastic collisions and chemical reactions on the angular distribution of the laser ablated particles, The 4th International Conference on Laser Ablation COLA'97 , Monterey, USA, juillet, 1997, poster.
- CI37. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, The effects of non-equilibrium chemical reactions during pulsed laser ablation in vacuum and into diluted ambient gas: Monte Carlo simulation, EUROMECH Colloquium 363, Mechanics of laser ablation, Novosibirsk, Russia, 23-26 juin 1997, présentation orale.
- CI38. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, Monte Carlo simulation of pulsed laser ablation into an ambient gas, International Conference on Advanced Materials ICAM'97, E-MRS'97, Strasbourg, France, juin 1997, poster.
- CI39. V. Voronin, T. E. Itina, A. A Katassonov, A. N. Rouminsky, Local estimator Monte Carlo method with additional reselection for calculation of radiation intensity at a point, The 4th International Forum on Heat and Mass transfer, Minsk, Biélorussie, juillet, 1996, présentation orale.
- CI40. T. E. Itina, V. Tokarev, M. Autric, Monte Carlo simulation of laser ablation deposition, The 11th Meeting on Mathematical Modeling of Material Processing With Lasers, M4PL11, Marseilles, France, sept. 1995, présentation orale.

---

## **PUBLICATIONS DANS DES REVUES SANS COMITE DE LECTURE**

---

- CI1. O. Uteza, B. Bussière, F. Canova, J.-P. Chambaret, P. Delaporte, T. Itina, and M. Sentis Damage threshold of sapphire in short and long pulse regime, *Proc. SPIE* 6732, 67321P (2007).
- CI2. A. Pereira, A. Cros, Ph. Delaporte, T. Itina, M. Sentis, W. Marine, A.L. Thomann, and C. Boulmer-Leborgne Formation of iron oxide nanoparticles by pulsed laser ablation *Proc. SPIE* 6263, 62630Q (2006).
- SC3. K. Gouriet, T. E. Itina, L.V. Zhigilei et M. Sentis, Evolution temporelle des agrégats créés par impulsions laser courtes: évaporation et condensation, *Journal de Physique IV, J. Phys.IV France* 138, 83-88 (2006) (2006).
- SC4. T. E. Itina, Ph. Delaporte, J. Hermann, M. Sentis, L.V. Zhigilei, Etude numérique de la formation d'un panache plasma et de la synthèse de nanoparticules par laser impulsif, *SFO Conference Proceedings, Marseille, France, novembre* (2005).
- SC5. F. Canova, J. Chambaret, G. Mourou, M. Sentis, O. Uteza, P. Delaporte, T. E. Itina, J. Natoli, M. Commandré, C. Amra, Complete characterization of damage threshold in titanium doped sapphire crystals with nanosecond, picosecond and femtosecond laser pulses, *SPIE International Conference*, 5991, Boulder, Colorado, 19-21 septembre (2005).
- SC6. Pereira, A; Cros, A; Delaporte, P, T. Itina et al, Title: Formation of iron oxide nanoparticles by pulsed laser ablation - art. no. 62630Q.7th International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers (AMPL-2005), SEP 12-16, 2005 Tomsk RUSSIA  
ATOMIC AND MOLECULAR PULSED LASERS VI, Volume: 6263, Pages: Q2630-Q2630  
Published: 2005
- SC7. D. Grojo, J. Hermann, S. Bruneau, T. E. Itina, Analyses of femtosecond laser ablation of Ti, Zr, and Hf, *Proc. SPIE Vol. 5581*, p. 433-442, ROMOPTO 2003: Seventh Conference on Optics; V. I. Vlad; Ed. octobre (2004).
- SC8. T. E. Itina, M. Sentis, Aspects and recent development of numerical modeling of laser ablation and laser plume expansion, *Proceedings of SPIE High-Power Laser Ablation V, SPIE International Conference*, 25-30 avril, Taos, New Mexico, USA, (2004).
- SC9. T. E. Itina, Numerical modeling of laser ablation induced by nanosecond and femtosecond laser pulses, *LaserAp 5*, Les Hauts des Marquay, France, septembre 22-26, (2003), présentation orale.
- SC10. S. Bruneau, J. Hermann, T. Itina, M. Sentis, A. Semerok and W. Marine, Ablation de matériaux par laser femtoseconde, *Journal de Physique IV (Proceedings), UVX 2002 - 6e Colloque sur les Sources cohérentes et incohérentes UV, VUV et X Applications et développements récents*, Ile d'Oléron, France - 11-14 June, 2002 H. Bachau, J. Stevefelt Vol. 108 (juin 2003) p. 41.
- SC11. S. Bruneau, J. Hermann, T. E. Itina, M. Sentis, A. Semerok, G. Dimitru, V. Romano, H. P. Weber, W. Marine, Femtosecond laser micro-machining of materials, *Proc. of International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'02*, SPIE Proceedings Adelboden, Switzerland, (2002).
- SC12. M. Autric, T. Itina, W. Marine, F. Grangeon and L. Lambert, Y. Mathey and H. Sassoli, V. N. Tokarev, Pulsed laser deposition of thin film materials in vacuum and in ambient gas conditions, *Proceedings of SPIE Volume 3574, XII International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers and High-Power Laser Conference*, Anatoly S. Boreisho, Gennady A. Baranov, Editors, December 1998, pp. 415-425.
- SC13. M. L. Autric, L. Lambert, and T. Itina, Experimental and theoretical study of dual-crossed-beam pulsed laser deposition, *Proc. SPIE* 4070, 252 (2000).
- SC14. M. L. Autric and T. Itina, Experimental and numerical study of pulsed laser ablation in vacuum and ambient gas: application to pulsed laser deposition of thin films, *Proc. SPIE* 3885, (2000).

---

## CONFERENCES NATIONALES

---

- CN1. T. E. Itina, W. Marine, M. Autric, Simulation par methode Monte Carlo de la desorbition induite par laser impulsionnelle. Influence des reactions chimiques sur la distribution spatio-temporelle des especes desorbees GDR 1125 CNRS LASERMAT, Journées d Etude sur les Modélisations des plasmas créés par des lasers pulses a moyen flux, CNRS, Paris, France, 11 mars 1997, présentation orale **invitée**.
- CN2. Numerical study of ultrashort laser ablation, Seminaire LULI, Ecole Polytechnique, juin 16-20 2003, poster.
- CN3. Modélisation de la génération et de l'expansion de plasmas créés par laser impulsionnel (ns et fs), conférence **invitée**, VIII Congrès "Plasmas" de la Société Française de Physique, Cadarache, May 5-7 2003.
- CN4. Numerical modelling of laser ablation induced by nanosecond and femtosecond laser pulses , LaserAp 5 Les Haut de Marquay, 22-26 Sept.2003, présentation orale **invitée**.
- CN5. Le nettoyage: comparaison entre les techniques, LaserAp 5 Les Haut de Marquay, 22-26 Sept.2003, poster.
- CN6. 1<sup>eres</sup> JOURNEES DU RESEAU PLASMAS FROIDS Bonascre du 6 au 9 Octobre 2002.
- CN7. Ecole "Femto 2004", septembre 2004.
- CN8. Journees "Modélisation et procédés ultra brefs", LTSI, St-Etienne, 21-22 mars 2005, présentation orale **invitée**.
- CN9. T. E. Itina, Ph. Delaporte, J. Hermann, M. Sentis, L.V. Zhigilei, Etude numérique de la formation d un panache plasma et de la synthese de nanoparticules par laser impulsionnel, SFO Conférence "Optics for Industry", Marseille, France, Novembre 2005, présentation orale.
- CN10. T. E. Itina, Ph. Delaporte, J. Hermann, M. Sentis, L.V. Zhigilei, Génération de nano-agrégats par impulsion brèves, Les 7e journées des phénomènes ultra-rapides, JPU 2005, Lille, France, 5-7 Décembre 2005, présentation orale.
- CN11. P. Spiga, J. Hermann, T. Itina, et al. Investigation of nanoparticle formation in a plasma produced by femtosecond laser ablation of gold **Conference Information:** 4th International Conference on Physics of Dusty Plasmas, **Date:** JUN 13-17, 2005 Orleans FRANCE, **NEW VISTAS IN DUSTY PLASMAS Vol. 799 Pages:** 197-200 (2005)
- CN12. T. E. Itina, J. Hermann, Etude expérimentales et théoriques des plasmas produits par ablation laser, Journées LIBS 2006, Saclay, 13-14 Juin 2006, conférence **invitée**.
- CN13. Journées "Modélisation et procédés ultra brefs", Carry-le-Rouet mars 2007, présentation.
- CN14. T. E. Itina, « Modélisation des plasmas produits par interaction laser-matière », JOURNEES DU RESEAU PLASMAS FROIDS Bonascre du 2 au 5 Octobre 2007, Présentation **invitée**.

---

## SEMINAIRES INVITEES

SI1. Material ablation by pulsed lasers: microscopic and macroscopic modelling, Séminaire, CELIA, Bordeaux, 2003, France, présentation orale **invitée**

SI2. Modeling of laser ablation, Séminaire, le 11 December 2003, ANU, Canberra, Australia, présentation orale **invitée**

SI3. Numerical modeling of laser ablation and of laser plume expansion: from nanosecond to femtosecond laser pulses, The University of Virginia, Charlottesville, USA, Decembre 9, 2004, présentation orale **invitée**

SI4. Etude numérique de la formation d'un panache plasma et de la synthèse de nano agrégats par laser pulsionnel, NRS Canada, séminaire invité, septembre 2005, Varennes, Canada, présentation orale **invitée**

---

## **RAPPORTS**

---

R1. T. E. Itina et al. Rapport, Project « Dust formation in ITER », 2007.

R2. T. E. Itina, Rapport du projet IDRIS: ETUDE NUMERIQUE DES MECHANISMES D'INTERACTION D'UN LASER IMPULSIONNEL AVEC DES MATERIAUX EN REGIME NANO- ET FEMTO-SECONDE, (2006-2007).

R3. T. E. Itina, Rapport du projet IDRIS: ETUDE NUMERIQUE DES MECHANISMES D'INTERACTION D'UN LASER IMPULSIONNEL AVEC DES MATERIAUX EN REGIME NANO- ET FEMTO-SECONDE, (2005-2006).

R4. T. E. Itina, Rapport du projet de collaboration avec «BEAMINDE », « ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES D'IRRADIATION LASER SUR LE FONCTIONNEMENT D'UN PROCEDE DE MESURE DE RESISTANCE SANS CONTACT » 2006.

R5. T. E. Itina, Rapport du projet IDRIS/CINES : ETUDE NUMERIQUE DES MECHANISMES D'INTERACTION D'UN LASER IMPULSIONNEL AVEC DES MATERIAUX EN REGIME NANO- ET FEMTO-SECONDE, (2004-2005) .

R6. R1. T. E. Itina, Rapport du projet de collaboration CNRS-NSF , ETUDE NUMERIQUE DES MECHANISMES DE FORMATION DE NANO-AGREGATS PAR ABLATION LASER (2004-2005).

R7. T. E. Itina, Rapport du projet IDRIS/CINES : : ETUDE NUMERIQUE DES MECHANISMES D'INTERACTION D'UN LASER IMPULSIONNEL AVEC DES MATERIAUX EN REGIME NANO- ET FEMTO-SECONDE, (2003-2004).

R8. T. E. Itina, Rapport du projet de collaboration CNRS-NSF, ETUDE NUMERIQUE DES MECHANISMES DE FORMATION DE NANO-AGREGATS PAR ABLATION LASER (2003-2004).

R9. T. E. Itina, L. V. Zhigilei, B. J. Garrison, Rapport d'activité pour l'Office Navale des Etats Unis d'Amérique (« The United State Office of Naval Research ») sur « Medical Free Electron Laser Program », Penn State University, USA (2000).

R10. T. E Itina, A. A Katassonov, A. N. Rouminsky, Rapport d'activité de l'Institut Central des Constructions Spatiales (TSNIIMash), Etude numérique d'un rôle des réactions chimiques pendant l'ablation laser, Korolev, Russie, (1996).

R11. T. E Itina, A. A Katassonov, A. N. Rouminsky, Rapport d'activité de TSNIIMash, «A novel Monte Carlo method with additional reselection for estimation of radiation intensity at a given point of optically thick medium », Korolev, Russie, (1996).

R12. T. E Itina, A. A Katassonov, A. N. Rouminsky, Rapport d'activité de TSNIIMash, «Transport of laser radiation through an absorbing and scattering medium in the form of cylinder: Three dimensional solution by local Estimator Monte Carlo Method», Korolev, Russie, (1995).

## **PROJETS SCIENTIFIQUES**

1. Projets ANR NANOMARPHING ("Towards dielectric material nanomorphing with ultra-fast lasers")
2. Projets ELI/ELI en collaboration avec LaHC et LOA
3. Projet ARCSIS (Responsable du projet) en collaboration avec InSilicio, titre: « MODELES PREDICTIFS DE PROCEDES DE DEPOTS DE COUCHES MINCES PAR PLASMA POUR LA MICROELECTRONIQUE » (depuis 2006)
4. Projet INTAS (Responsable LP3) titre: "SYNTHESIS OF NANOMATERIALS WITH SPECIFIED PROPERTIES BY POWERFUL PULSED HEATING" en collaboration avec la Russie, la Suede et l'Ukraine
5. Projet BEAMIND « ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES D'IRRADIATION LASER SUR LE FONCTIONNEMENT D'UN PROCEDE DE MESURE DE RESISTANCE SANS CONTACT (2006)
6. Projets ANR FESTIC (FEemtoSecond laser Trimming of optical Interference Coatings)
7. Projets de la collaboration avec USA (CNRS-NSF), Australie, Russie. Responsable du projet CNRS-NSF «ETUDE NUMERIQUE DES MECANISMES DE FORMATION DE NANO - AGREGATS PAR ABLATION LASER»
8. Projet IDRIS, Responsable du projet 21603 IDRIS et CINES «ETUDE NUMERIQUE DES MECANISMES D'INTERACTION D'UN LASER IMPULSIONNEL AVEC DES MATERIAUX EN REGIME NANO- ET FEMTOSECONDE».
9. Préparation d'un projet scientifique pour «MEDICAL FREE ELECTRON LASER PROGRAM» de l'Office Navale des Etats Unis d'Amérique («The United State Office of Naval Research»), Penn State University, USA (2000).